Die Ammonolyse von Phosphorsäureestern

Alfred Wild

1962

Die Ammonolyse von Phosphorsäureestern

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu
München

vorgelegt
von
Alfred Wild
aus
München

Oktober 1962

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. Klement
2. Prof. Dr. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Mai 1963

Meinen lieben Eltern gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von Mai 1960 bis Juni 1962
im Institut für Anorganische Chemie
der Universität München
unter der Leitung von Herrn
Professor Dr. R. Klement
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. R. Klement,
möchte ich für die Anregung zur vorliegenden
Arbeit sowie für seine mir jederzeit gewährte
Unterstützung herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Einführung 1
B. Theoretischer Teil 3
I. Die Spaltungsreaktionen der Monophosphorsäureester 3
1. Die Hydrolyse 3
a. Die Monoalkylester 3
b. Die Dialkylester 5
c. Die Trialkylester 5
d. Die Arylphosphate 6
e. Die Amidophenylphosphate 7
f. Die katalytische Beeinflussung der Hydrolyse 8
g. Der Mechanismus der Hydrolyse 8
2. Die Alkoholyse 11
a. Die Trialkylester 11
b. Die Triarylester 12
3. Die Ammonolyse der Monophosphorsäureester 13
a. Das Lösungsmittel Ammoniak 13
b. Die Ammonolyse der Trialkylphosphate 13
c. Tri-cyclohexylphosphat 18
d. Die Ammonolyse der Triarylphosphate 19
e. Phenylester von Amidophosphorsäuren 20
f. Dihydrazidophenylphosphat 21
g. Die Reaktionsprodukte und ihre Eigenschaften 23
h. Vergleich zwischen Hydrolyse und Ammonolyse 24

i. Bemerkungen zum Reaktionsmechanismus 25
k. Vergleich der Phosphorsäureester mit den Estern anderer Säuren 27
II. Die Spaltungsreaktionen der Thiophosphorsäureester 30
1. Die Hydrolyse 30
2. Die Alkoholyse 30
3. Die Ammonolyse 31
a. Die Trialkylthiophosphate 31
b. Die Triarylthiophosphate 32
c. Die Phenylester von Amidothiophosphorsäuren 33
d. Die Ammonolyseprodukte und ihre Eigenschaften 34
III. Die Spaltungsreaktionen der Diphosphorsäureester 35
1. Allgemeine Bemerkungen zur Spaltung der Bindung P-O-P 35
2. Die Hydrolyse von Diphosphorsäureestern 35
3. Die Ammonolyse von Diphosphorsäureestern 36
a. Diphosphorsäuretetraäthylester 36
b. Diphosphorsäuretetraphenylester . . . 38
IV. Die Ammonolyse von Phosphornitridophosphoryl-pentaphenolat 40
V. Die Ammonolyse des Triäthylesters der Triäthyl-trimetaphosphimsäure 41
VI. Die Ammonolyse von Estern der Phosphorigen Säure 44
1. Triäthylphosphit 44
2. Triphenylphosphit 45
VII. Die Dünnschichtchromatographie von Phosphorsäureestern 49

C. Experimenteller Teil 60
I. Die Ausführung der Umsetzung von Phosphorsäureestern mit flüssigem Ammoniak 60
II. Die Umsetzung von Alkylestern der Monophosphorsäure mit flüssigem Ammoniak 65
III. Die Umsetzung von Tri-cyclohexylphosphat mit flüssigem Ammoniak 69
IV. Die Umsetzung von Triarylestern der Monophosphorsäure mit flüssigem Ammoniak 72
V. Die Umsetzung von Amidoarylestern der Monophosphorsäure mit flüssigem Ammoniak 74
VI. Die Umsetzung von Alkylestern der Monothiophosphorsäure mit flüssigem Ammoniak 76
VII. Die Umsetzung von Arylestern der Monothiophosphorsäure mit flüssigem Ammoniak 79
VIII. Die Umsetzung von Arylestern von Amidothiophosphorsäuren mit flüssigem Ammoniak . . . 80
IX. Die Umsetzung von Alkyl- und Arylestern der Diphosphorsäure mit flüssigem Ammoniak . . . 82
X. Die Umsetzung von Phosphornitrido-phosphoryl-pentaphenolat mit flüssigem Ammoniak 85
XI. Die Umsetzung des Triäthylesters der Triäthyl-trimetaphosphimsäure mit flüssigem Ammoniak 86
XII. Die Umsetzung von Triäthylphosphit mit flüssigem Ammoniak 87
D. Analysenmethoden 89
E. Zusammenfassung 90
F. Literaturangaben 93
G. Anhang. Beiträge zur Ammonolyse des Langheld-Esters 96

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546810_0064

A. Einführung

Während das Verhalten von Phosphorsäureestern bei der Hydrolyse schon kurz nach ihrer Entdeckung zum ersten Male beschrieben, und in neuerer Zeit von Klement und Mitarbeitern [1] auch in der präparativen Chemie verwendet wurde, blieb die Reaktion mit flüssigem Ammoniak weitgehend unbekannt.

Zwar hat Pistchimuka [2] Trialkylester der Monothiophosphorsäure mit trockenem Ammoniak im Einschlußrohr zur Reaktion gebracht, doch bedürfen die Ergebnisse dieser Umsetzungen der Korrektur. Das von diesem Autor als Endprodukt beschriebene Amid der Diäthylphosphorsäure wurde inzwischen von mehreren Bearbeitern [3] und auch im Verlauf dieser Arbeit dargestellt und hat sich als Verbindung mit ganz anderen Eigenschaften erwiesen.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es daher:

1. Es sollen Erfahrungen über das Verhalten der sehr hydrolysebeständigen Trialkylphosphate gegenüber flüssigem Ammoniak gesammelt werden.

2. Daneben sollen auch Arylester und Amidoarylester der Monophosphorsäure umgesetzt werden, um festzustellen, ob Unterschiede gegenüber den Alkylestern bestehen.

3. Weiter soll der Einfluß von hydroaromatischen Liganden am Beispiel der Ammonolyse von Tri-cyclohexylphosphat untersucht werden.

4. Diese Untersuchungen sollen auch auf Alkyl-, Aryl- und Amidoarylester der Monothiophosphorsäure ausgedehnt werden.

5. Schließlich sollen noch entsprechende Ester der phosphorigen Säure mit Ammoniak umgesetzt werden, um gegebenenfalls das Triamid dieser Säure zu erhalten.

6. Die Reaktion von Estern der Diphosphorsäure mit flüssigem Ammoniak soll am Beispiel des Tetraäthyl- und Tetraphenyldiphosphats gezeigt werden, wobei auf den Einfluß der organischen Liganden geachtet werden soll.

7. Die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf das Phosphor-Stickstoff-Ringgerüst soll am Beispiel des Triäthylesters der Triäthyl-trimetaphosphimsäure untersucht werden.

8. Als linear gebaute Verbindung mit Stickstoffbrücke wird Phosphornitrido-phosphoryl-pentaphenolat ammonolysiert.

9. Weiter werden Derivate der Monophosphorsäure mit flüssigem Ammoniak umgesetzt, die neben Estergruppen noch Hydrazido- und Dimethylaminogruppen im Molekül enthalten. Es soll die Darstellung von Dihydrazido-phosphorsäureamid bzw. der analogen Dimethylaminoverbindung versucht werden.

10. Endlich wird die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf den Langheld-Ester studiert.

11. Die Dünnschichtchromatographie an Kieselgelschichten soll auf ihre Eignung bei der Trennung von Phosphorsäure-estern und Phosphor-Stickstoff-Verbindungen geprüft werden.

Die Ergebnisse, welche bei der Lösung der genannten Aufgaben erzielt werden, zeigen die folgenden Abschnitte.

B. Theoretischer Teil

I. Die Spaltungsreaktionen der Monophosphorsäureester

1. Die Hydrolyse

Von der Monophosphorsäure leiten sich drei Reihen von Estern ab: die primären oder Monoalkylphosphate $OP(OH)_2OR$, die noch zwei Hydroxylgruppen im Molekül enthalten, die sekundären Dialkylphosphate mit noch einer Hydroxylgruppe und schließlich die neutralen Trialkylphosphate $OP(OR)_3$.

Die Hydrolyse dieser Phosphorsäureester ist in starkem Maße abhängig von der Anzahl im Molekül vorhandener organischer Reste sowie davon, ob die Spaltung in sauerer oder alkalischer Lösung vorgenommen wird.

a. Die Monoalkylester

Die Hydrolyse der Monoalkylphosphate führt unter Abspaltung der Alkylgruppe zum Monophosphat als Endprodukt. In neuerer Zeit wurden Untersuchungen in dieser Richtung von mehreren Autoren unternommen. Beschränkt man sich auf die Derivate mit einfachen Alkylgruppen, so ergibt sich in der Zusammenfassung folgendes Bild:

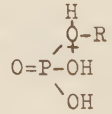
Die Monoalkylester der Monophosphorsäure sind gegen hydrolytische Agenzien sehr stabil. Dies gilt vor allem für die Einwirkung von wässerigen Alkalien. Wie Plimmer [4] am Beispiel des Monoäthylphosphats und Barnard und Bunton [5] am Monomethylphosphat zeigen konnten, werden diese Ester durch Alkalien nur äußerst langsam angegriffen. Die gleiche Beständigkeit findet sich auch bei Estern mit längeren Alkylketten, wie z.B. beim Cetylphosphat. Demnach scheint dieses Verhalten kennzeichnend für alle Monoalkylester zu sein. Man

geht wohl nicht fehl, wenn man als Ursache dieser Beständigkeit das doppelt geladene Anion

annimmt, das in stark alkalischer Lösung allein vorliegt.

Diese Verhältnisse ändern sich jedoch grundlegend, wenn man bei p_H-Werten < 7 hydrolysiert. Dabei wird der Ester rasch zu Monophosphat verseift. Die Hydrolysengeschwindigkeit ist aber nicht über den ganzen p_H-Bereich konstant. Wie Bailly[6] und später Desjobert[7] gezeigt haben, steigt die Geschwindigkeit bei p_H 4 zu einem Maximum an, fällt dann auf ein Minimum bei p_H 1 bis 2, um erst in stark sauerer Lösung jenseits von p_H 0,5 wieder rasch zuzunehmen. Nach Bunton und Mitarbeitern[8] fällt dabei das Maximum der Kurve bei p_H 4 mit dem Bereich zusammen, in dem das Anion

in größter Konzentration vorliegt. Das erneute starke Ansteigen der Hydrolysengeschwindigkeit im sehr stark saueren Gebiet unterhalb von p_H 0,5 wird auf die dann vorliegende Oniumverbindung



zurückgeführt.

Wie die Monoalkylphosphate wird auch das Monobenzylphosphat nur von Säuren hydrolysiert. Im Gegensatz zu diesen ist aber nach Kumamoto und Westheimer[9] die Hydrolysengeschwindigkeit am größten im sehr stark saueren Gebiet. Sie fällt ab bis p_H 2, bleibt dann gleich bis p_H 4 um anschließend langsam weiter abzufallen und bei p_H 7 fast den Wert Null zu erreichen.

b. Die Dialkylester

Die Dialkylester der Monophosphorsäure sind gegen hydrolytische Agenzien ebenfalls recht stabil und ähneln in ihrem Verhalten gegen Säuren und Basen weitgehend den Monoestern.

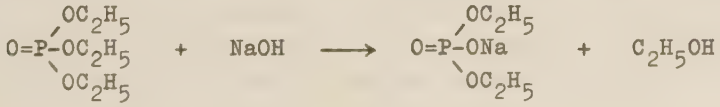
Wie Plimmer und Burch[10] zeigen, ist auch bei den Dialkylestern die Hydrolyse abhängig vom p_H des Reaktionsmediums. So spaltet Diäthyl- und Dipropylphosphat mit 2n NaOH bei 90° auch nach 96 Stunden kein Äthanol bzw. Propanol ab. Demnach sind die Dialkylester der Monophosphorsäure wie die entsprechenden Monoester gegen Alkalien stabil.

Im Gegensatz dazu und wiederum analog zu den Monoestern, wirkt 2n H_2SO_4 bei 90° nach längerer Zeit spaltend. So beträgt die Menge des gebildeten Alkohols nach 386 Stunden 1,87 Mol. Etwas leichter wird das Dicetylphosphat hydrolysiert. Hier sind schon nach 8 Stunden die organischen Gruppen abgespalten.

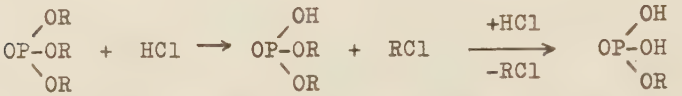
Den Mono- und Dialkylestern der Phosphorsäure ist demnach gemeinsam die Beständigkeit gegen Laugen. Von Säuren werden beide unter Abspaltung der Estergruppen langsam in Monophosphat übergeführt.

c. Die Trialkylester

Die Trialkylphosphate werden im Gegensatz zu den Mono- und Diestern auch von Laugen angegriffen. So läßt sich nach 30-stündigem Erhitzen von Triäthylphosphat mit 2n Natronlauge auf 90° 0,92 Mol Äthanol je Mol Ester nachweisen. Maximal ist eine Äthylgruppe abspaltbar. Auch nach längerer Einwirkung von Laugen bleibt die Reaktion nach Substitution einer Alkylgruppe stehen. Die gebildeten Salze der Dialkylphosphorsäuren sind im alkalischen Bereich stabil und stellen das Endprodukt der Hydrolyse dar. Daher eignet sich diese Umsetzung auch zur präparativen Darstellung dieser Salze aus den tertiären Estern[11].



Mit Säuren geht die Hydrolyse der Trialkylphosphate dagegen weiter. Nach Balarew[12] erhält man durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in Triäthylphosphat bei 100° unter Entwicklung von Äthylchlorid Diäthyl- und Monoäthylphosphorsäure



Erhitzt man den Ester mit 2n H_2SO_4 auf 90°, so lassen sich nach 360 Stunden 2,5 Mol Äthanol je Mol Ester nachweisen. Demnach wird von Säuren der Trialkylester vollständig verseift, wobei Monophosphat als Endprodukt entsteht:

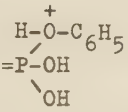
$$OP(OR)_3 + 3\ H_2O \longrightarrow OP(OH)_3 + 3\ ROH$$

d. Die Arylphosphate

Von den Alkylestern der Monophosphorsäure unterscheiden sich die Ester mit aromatischen Liganden insofern, als sie sowohl von Laugen als auch von Säuren unter Abspaltung aller organischer Reste zum Monophosphat hydrolysiert werden[10]. So geht Triphenylphosphat bei 85° mit 2n Natronlauge quantitativ nach 170 Stunden in Monophosphat über, nach der gleichen Zeit ist auch die Diphenylphosphorsäure vollständig hydrolysiert, während Monophenylphosphorsäure schon nach 72 Stunden gespalten ist. Hydrolysiert man mit 2n Schwefelsäure bei 85°, so hat Triphenylphosphat nach 144 Stunden 1,95 Mol Phenol abgespalten, Diphenylphosphat nach 76 Stunden 1 Mol Phenol und Monophenylphosphat nach 168 Stunden 0,73 Mol Phenol.

Untersuchungen über die Abhängigkeit der Hydrolysengeschwindigkeit vom p_H des Reaktionsmediums ergaben beim Monophenyl- und Monotoluylphosphat ähnliche Ergebnisse wie bei den beschriebenen Monoalkylphosphaten, wobei die Arylverbindungen jedoch leichter reagieren als die entsprechenden Alkylester. Die Hydrolysengeschwindigkeit ist auch hier am größten bei p_H 4. Gegen das neutrale und zum stärker sauren Gebiet hin

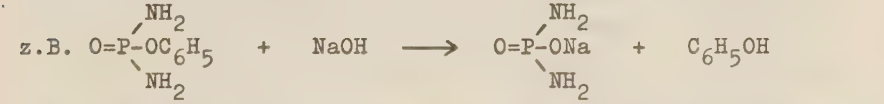
fällt die Geschwindigkeit stark ab. Noch schneller als Monophenylphosphat wird die ß-Naphthylverbindung hydrolysiert. Die p-Toluylverbindung reagiert dagegen langsamer als Monophenylphosphat[13]. Arbeitet man im stark saueren Gebiet (p_H <1), so ergibt sich jedoch kein erneutes Ansteigen der Hydrolysengeschwindigkeit, wie dies bei den Monoalkylestern beobachtet wird. Diese bleibt gleich und unabhängig von der Säurestärke zwischen 0,46 n und 7 n Perchlorsäure[5]. Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten dürfte in der durch Mesomerie mit dem Arylrest bedingten geringeren Basizität des Brücken-Sauerstoffs zu suchen sein, die im Gegensatz zum Monoalkylphosphat die Ausbildung einer Oniumverbindung



in der Arylreihe verhindert.

e. Die Amidophenylphosphate

Das Verhalten von Phosphorsäureestern, die noch Amidogruppen am Phosphor tragen, wurde von Klement und Mitarbeitern[1] am Beispiel des Diamido-phenylphosphats und des Monoamido-diphenylphosphats untersucht. So führt die Hydrolyse mit Alkalien unter Abspaltung des Phenylrestes bei Erhalt der Phosphor-Stickstoff-Bindung zur Diamido- bzw. Monoamidophosphorsäure und deren Salzen, und deshalb eignet sie sich für die präparative Darstellung von Salzen dieser Säuren:



Von Säuren werden die Amidophenylphosphate in Monophosphat übergeführt, da unter diesen Bedingungen auch die Amidogruppen abgespalten werden.

Zusammenfassend ergeben sich somit folgende Unterschiede bei der Hydrolyse von Alkyl-, Aryl- und Amidoarylverbindungen der Monophosphorsäure:

Alle Alkyl-, Aryl- und Amidoarylester werden von Säuren zum Monophosphat hydrolysiert.

Die Mono- und Dialkylphosphate sind durch Laugen nicht spaltbar. Dagegen reagieren Trialkylphosphate bis zur Stufe der Dialkylphosphorsäure, deren Salze als Endprodukte anfallen.

Die Mono-, Di- und Triarylphosphate werden durch Alkalien in Monophosphat übergeführt.

Demgegenüber spalten die Amidophenylphosphate mit Laugen nur die Phenylgruppe ab, wobei unter Erhalt der Amidogruppen Salze von Amidophosphorsäuren entstehen.

f. Die katalytische Beeinflussung der Hydrolyse

Den Einfluß von Hydroxiden der Seltenen Erden auf die Hydrolyse von Phosphorsäureestern entdeckte E. Bamann[14]. Danach katalysieren die Hydroxide von Lanthan, Cer, Thorium usw. die Spaltung von Glycerinphosphorsäure im Gebiet zwischen p_H 7 und 10. Ähnlich gut gespalten wird auch Monophenylphosphorsäure. Die Hydrolyse von Diphenylphosphorsäure wird dagegen nur wenig beschleunigt. Auf tertiäre Ester ist überhaupt kein Einfluß feststellbar.

g. Der Mechanismus der Hydrolyse

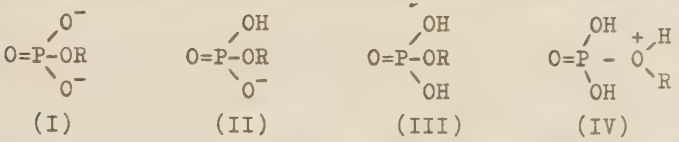
Der Mechanismus der Hydrolyse von Phosphorsäureestern ist in neuerer Zeit eingehender untersucht worden[5,8].

Die Reaktion, die nach der bekannten Gleichung

abläuft, kann auf zweierlei Weise vor sich gehen. Einmal kann im Sinne einer Solvolyse die Bindung zwischen P und O gelöst

werden, zum anderen kann aber die Spaltung auch zwischen O und C stattfinden. Wir haben es dann mit einer Alkylierung des OH-Ions zu tun. Ein weiterer Unterschied ergibt sich daraus, daß es sich um eine mono- oder bimolekulare Reaktion handeln kann.

Betrachtet man als Beispiel eine Monoalkylphosphorsäure, so lassen sich 4 Formen annehmen, die sich nur hinsichtlich ihrer Ladung und der Zahl der Wasserstoffionen unterscheiden:

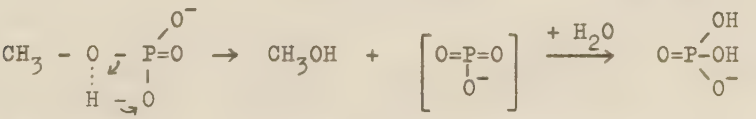


(I) (II) (III) (IV)

Ähnliche Formeln lassen sich auch für die Di- und Trialkylester anschreiben.

Wie bereits erwähnt, hydrolysiert Monoalkylphosphat nennenswert nur bei p_H 4 und in sehr stark sauerer Lösung. Dies hängt damit zusammen, daß bei p_H 4 zu 99,9 % das Monoanion (II) vorliegt, das anscheinend bevorzugt hydrolysiert wird. Von besonderer Bedeutung scheint dabei das Vorliegen einer ionisierten und einer nichtionisierten OH-Gruppe im gleichen Molekül zu sein. So hydrolysiert z.B. der Dimethylester 5000 mal langsamer als das Monomethylphosphat. Ebenso ist $CH_3OPO_3^{2-}$ wie $(CH_3O)_2PO_2^-$ sehr beständig, da keine OH-Gruppen vorhanden sind.

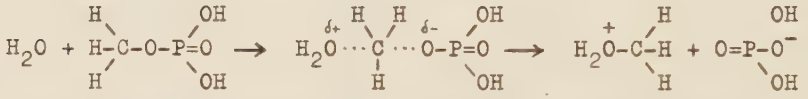
Die Reaktion kann man sich so vorstellen, daß unter Wanderung des Wasserstoffs vom OH zum Brücken-Sauerstoffatom und Abspaltung von Alkohol hypothetisches Metaphosphat gebildet wird, das zum Monophosphat hydratisiert wird:



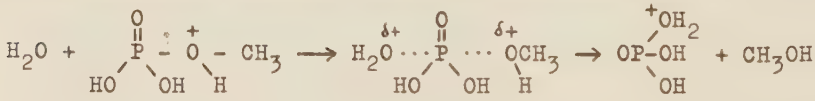
Die Stabilität des Anions RO^- scheint dabei keinen Einfluß zu haben, d.h. daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Abtrennung von RO^- nicht einschließt. Ebenso scheint die

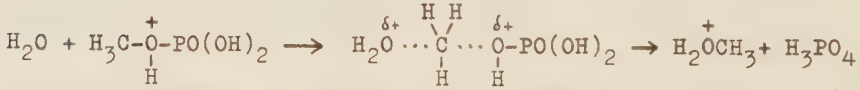
aliphatische oder aromatische Natur der Estergruppen keinen Einfluß zu haben.

Hydrolysiert man in stärker saurem Gebiet, z.B. bei p_H 1, wo die Hydrolysengeschwindigkeit ein Minimum hat, so liegt hier das Monoalkylphosphat zu 80 % als ungeladenes Neutralmolekül (III) vor. Die Abspaltung der Estergruppe erfolgt zu 84 % zwischen C und O, wie Versuche mit markierten Verbindungen ergeben haben. Die Umsetzung verläuft nach dem S_N 2 Mechanismus.



Im stark sauren Gebiet (p_H 0,5) liegt der Monoalkylester als Onium-Kation (IV) vor. Die Hydrolyse ist hier eine Reaktion 2. Ordnung. Die Aufspaltung der Esterbindung findet sowohl zwischen C und O als auch zwischen P und O statt. Solvolyse und alkylierende Spaltung laufen nebeneinander her:

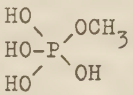




Die Hydrolyse der Trialkylphosphate mit Laugen ist eine Reaktion 2. Ordnung. Unter Aufspaltung der Bindung P-O wird eine Alkylgruppe entfernt und Dialkylphosphat gebildet, das im alkalischen Gebiet stabil ist:

Da der Phosphor auch seine d-orbitals für kovalente Bindungen verwenden kann, braucht der nucleophile Ersatz nicht die Lösung und das Neuknüpfen der Bindung vorauszusetzen. Es

wären auch Zwischenzustände denkbar, bei denen 5 kovalente Gruppen an den Phosphor gebunden sind:



Zusammenfassend läßt sich somit der Mechanismus der Hydrolyse auf folgende Spaltungen zurückführen:

Beim Monoanion wird die Bindung zwischen P und O aufgespalten, beim Neutralmolekül zwischen C und O, während beim Onium-Kation beide Spaltungsmechanismen möglich sind.

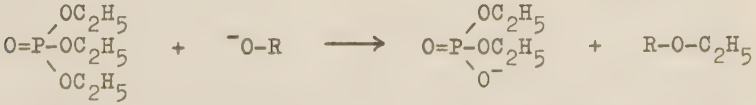
2. Die Alkoholyse

Neben der hydrolytischen Spaltung sind als weitere solvolytische Agenzien Alkohole von Interesse.

a. Die Trialkylester

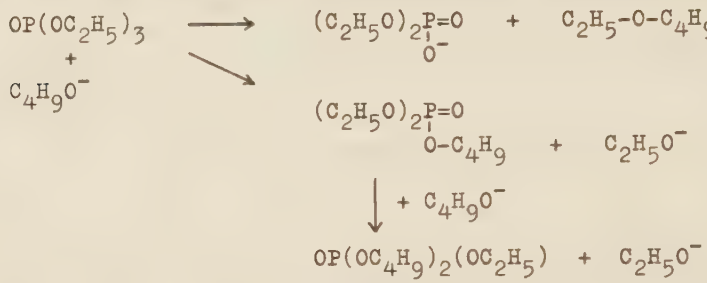
Die Umsetzung dieser Ester mit Alkoholen verläuft schwieriger als die Hydrolyse. Nach Toy[15] sind nennenswerte Umsetzungen nur zu erwarten, wenn die Reaktionstemperatur über 160° liegt. Zur Alkoholyse sind daher nur Alkohole brauchbar, die über 160° sieden. Dieser Autor verwendet Trimethylphosphat als Methylierungsmittel für solche hochsiedenden Alkohole und erhält Methyl-Alkyl-Äther. Die zurückbleibenden Stoffe beschreibt er als alkalilösliche saure Alkylphosphate.

Nach Janczak[16] ist diese Umsetzung auch bei Alkoholen möglich, deren Siedepunkte unter 160° liegen. Sie verwendet anstelle der Alkohole die stärker basischen Alkoholate und alkyliert diese mit Äthylphosphat:



Analog haben auch Rueggeberg und Chernack[17] Triäthylphosphat mit Natriumbutylat umgesetzt und bei Temperaturen zwischen

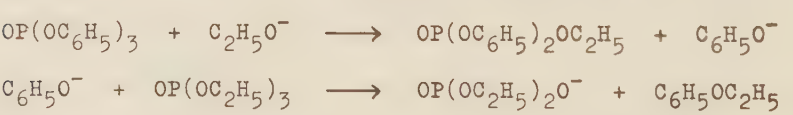
90 und 120° gemischte Äthyl-Butylphosphate neben Diäthylphosphat und Äthyl-Butyl-Äther erhalten. Neben einer alkylierenden Wirkung des Triäthylphosphats tritt hier noch eine Umesterung ein, wobei jedoch maximal nur zwei Äthylgruppen gegen Butyl ausgetauscht werden. Den Reaktionsmechanismus hat man sich nach Rueggeberg und Chernack so vorzustellen:



Ähnlich lassen sich auch Phenole mit Trialkylestern alkylieren, wobei gemischte Alkyl-Aryl-Äther gebildet werden[18]. Man kann diese Umsetzungen auch als Phenolyse des Trialkylphosphatmoleküls auffassen:

b. Die Triarylester

Diese Ester der Monophosphorsäure sind ebenfalls recht stabil gegen Alkohole. Durch das stärker basische Alkoholation wird die Bindung P-O-Ar dagegen leichter aufgespalten. So haben Morel und Friedel[19] ein Gemisch von Triäthylphosphat, Triphenylphosphat und Natriumalkoholat umgesetzt und neben gemischten Aryl-Alkylphosphaten auch Phenetol erhalten:



3. Die Ammonolyse der Monophosphorsäureester

a. Das Lösungsmittel Ammoniak

Das wasserfreie verflüssigte Ammoniak ist als Lösungsmittel weitgehend wasserähnlich. Wie Wasser hat es ein ausgeprägtes Auflösungsvermögen für Stoffe aller Art. Unter den Estern der Monophosphorsäure sind besonders die Alkylester und die Dialkylphosphate gut löslich.

Die Dissoziation des verflüssigten Ammoniaks ähnelt der des Wassers:

$$2\ NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

Ammoniak ist wie Wasser nur geringfügig dissoziiert und leitet in reinem Zustand den elektrischen Strom schwach. Dagegen zeigen viele Auflösungen von Stoffen ein gutes Leitvermögen, da diese dissoziiert als Elektrolyte vorliegen. Beweis dafür sind u.a. auch die im Ammonosystem ablaufenden Neutralisationsreaktionen.

Ein weiteres Charakteristikum für die Wasserähnlichkeit des Lösungsmittels Ammoniak ist die Erscheinung der Ammonolyse, die im allgemeinen analog der Hydrolyse erfolgt und die uns hier im Hinblick auf die Ester der Phosphorsäuren interessiert.

Ammoniak siedet bei $-33{,}4^{\circ}$ C und sein Dampfdruck beträgt bei Raumtemperatur 7 bis 8 Atmosphären.

b. Die Ammonolyse der Trialkylphosphate

Im Gegensatz zur Hydrolyse der Phosphorsäureester, die recht gut untersucht ist, hat die Umsetzung mit wasserfreiem Ammoniak sehr wenig Bearbeitung gefunden[(2)].

Setzt man die Trialkylester der Monophosphorsäure mit flüssigem Ammoniak unter Ausschluß von Feuchtigkeit im Bombenrohr um, so zeigt sich, daß diese Ester sehr stabil gegen Ammoniak sind. So enthält Triäthylphosphat nach zwölfstündiger Reaktion bei Raumtemperatur noch kein chromatographisch nachweisbares

Umsetzungsprodukt. Eine merkliche Reaktion ist erst nach Tagen festzustellen, und nach 4 Wochen liegen etwa 15 - 20 % des angewendeten Esters als Ammonium-diäthylphosphat vor. Ähnliche Ergebnisse geben auch Tripropyl- und Tributylphosphat. Erhöht man die Reaktionstemperatur auf 60-70°, so erhält man eine entsprechend raschere Umsetzung. Zu den Ausbeuten ist allerdings zu bemerken, daß es sich dabei um die Menge an Ammoniumsalz handelt, wie sie nach Ausarbeitung des Trennungsganges vorhanden war. Da zu den Vorversuchen geringe Anteile des Umsetzungsgemisches notwendig waren, dürften die tatsächlichen Ausbeuten noch etwas höher liegen.

Von den Trialkylestern wurden umgesetzt die Äthyl-, die Isopropyl- und die Butylverbindung. Als Reaktionsprodukte wurden immer die Ammoniumsalze der entsprechenden Dialkylphosphorsäuren und das entsprechende primäre Amin erhalten. Diese Salze sind im flüssigen Ammoniak sehr gut löslich, fallen aber nach Abdestillieren desselben aus den nicht umgesetzten Anteilen der Triester aus. Die Reaktion dürfte nach folgendem Schema ablaufen:

Dabei entsteht unter Substitution einer Alkylgruppe die Dialkylphosphorsäure, die mit überschüssigem Ammoniak zum Ammoniumsalz reagiert. Diese Dialkylphosphate sind im alkalischen Medium stabil und fallen als Endprodukte der Ammonolyse an. Eine weitere Abspaltung von Alkylgruppen wurde unter den angewendeten Bedingungen nicht beobachtet.

Die Atomgruppierung P-O-C könnte bei der Ammonolyse sowohl zwischen P und O als auch zwischen O und C aufgespalten werden. Schließt man Feuchtigkeit aus, so macht der Verlauf der Umsetzung und die erhaltenen Reaktionsprodukte eine Spaltung zwischen O und C wahrscheinlich. Das läuft auf die Übertragung eines Alkylrestes auf das Ammoniak-Molekül hinaus. Demnach verhalten sich die Trialkylester der Monophosphorsäure

gegenüber Ammoniak als Alkylierungsmittel, wobei jedoch nur eine Alkylgruppe abgespalten wird.

Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Angaben von Billman, Radike und Mundy[20], die Trialkylphosphate zur Alkylierung von aromatischen Aminen verwendet haben. Dabei wurden allerdings nach Angaben der Autoren alle drei Alkylgruppen übertragen:

$$3\ ArNH_2 \quad + \quad 2\ OP(OR)_3 \longrightarrow 3\ ArNR_2 \quad + \quad 2\ H_3PO_4$$

$$R = CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7,\ C_4H_9$$

Alkyliert wurden Anilin zum entsprechenden N-Dialkylanilin, sowie α- und ß-Naphthylamin zu den N-Dialkylverbindungen.

Anderen Gedankengängen folgend, haben Schmitz-Du Mont und Reckhard[21] Triäthylphosphat mit Kaliumamid im Verhältnis 1 : 1 in flüssigem Ammoniak unter Wasserausschluß umgesetzt und sind so zum Kaliumsalz der Diäthylphosphorsäure gelangt:

$$O{=}P(OC_2H_5)_2(OC_2H_5) + KNH_2 \longrightarrow O{=}P(OC_2H_5)_2(OK) + C_2H_5NH_2$$

Auch hierbei läßt sich die Aufspaltung der Bindung P-O-C zwischen O und C, wie sie für eine Alkylierung notwendig ist, schwer widerlegen.

Zur Identifizierung der Reaktionsprodukte der Ammonolyse hat sich die Papierchromatographie als bestens brauchbar erwiesen. Die Ammonium-dialkylphosphate können mit dem Biberacherschen Laufmittel[22] erfaßt und mit Molybdatreagens sichtbar gemacht werden. Die Salze wandern allerdings dabei mit der Front des Laufmittels. Etwas bessere Ergebnisse erzielt man mit dem abgewandelten Laufmittel nach Isherwood und Hanes[23] (Isopropanol : konz. Ammoniak : Wasser = 6:3:1) Dabei wandern die Ammoniumsalze in Abhängigkeit von der Länge der Alkylreste. Am schnellsten läuft die Butylverbindung. Weitere Reaktionsprodukte sind im Papierchromatogramm nicht

nachweisbar. Nicht anfärben lassen sich erwartungsgemäß die Trialkylphosphate. Dies gelingt jedoch bei Anwendung der Dünnschichtchromatographie nach Stahl[24]. Bei wasserfreien organischen Laufmitteln bleiben die Ammonium-dialkylphosphate dabei am Startpunkt, während die Trialkylphosphate in Front laufen.

Der Vergleich der Röntgendiagramme mit den in der Literatur[25] angegebenen Werten ergibt weitgehende Übereinstimmung.

Tabelle 1

Röntgendiagramm von $OP(OC_2H_5)_2ONH_4$. Cu K_α -Strahlung

$OP(OC_2H_5)_2ONH_4$ aus $OP(OC_2H_5)_3$ + 2 NH_3 Film Nr. 899		$OP(OC_2H_5)_2ONH_4$ nach[25]	
2ϑ nicht korr.	I	2ϑ nicht korr.	I
13,0	sst		
14,9	sst		
17,5	sst	17,2	sst
20,3	s		
21,3	s		
22,7	ss		
24,4	st	24,3	sst
29,0	st	29,2	sst
33,9	m	33,8	st
36,7	ss(d)	36,5	ss
40,5	m		
41,7	s	41,1	st
45,2	m	45,6	st
46,6	s		
48,3	ss(d)		
51,2	s		
54,4	s	54,3	st
63,2	ss(d)		
67,5	s		
70,6	s		

Die Bariumsalze der Dialkylphosphorsäuren lassen sich aus den Ammoniumsalzen durch Umsetzung mit Bariumhydroxidlösung darstellen. Das Röntgendiagramm des Barium-diäthylphosphats entspricht dem eines von Rätz und Thilo[26] dargestellten Bariumsalzes.

Tabelle 2

Röntgendiagramm von Barium-diäthylphosphat. Cu K_α -Strahlung

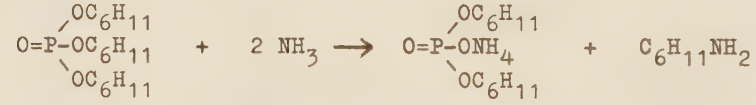
Barium-diäthylphosphat aus dem Ammoniumsalz Film Nr. 907		Barium-diäthylphosphat nach [26]	
2ϑ nicht korr.	I	2ϑ nicht korr.	I
14,7	st(d)		
18,9	st	19,1	st
24,0	sst	24,3	sst
25,7	sst	25,8	sst
28,5	s	29,0	s
30,5	st	31,0	st
32,2	st	32,5	st
33,7	ss		
35,7	st	36,0	st
38,7	st	39,0	st
41,6	s		
43,5	st	44,3	st
45,6	st	46,0	st
47,3	st	47,5	st
50,0	st	50,5	st
53,7	st		

c. Tri-cyclohexylphosphat

Als Beispiel eines alicyclischen Esters der Monophosphorsäure wurde Tri-cyclohexylphosphat mit flüssigem Ammoniak im Einschlußrohr umgesetzt.

Der Ester ist gegenüber flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur ähnlich beständig wie die bereits beschriebenen Trialkylphosphate. Nach achtwöchiger Reaktionsdauer hatte aber ein Teil des angewendeten Esters mit Ammoniak zum Ammoniumsalz der Di-cyclohexylphosphorsäure reagiert. Die beiden Verbindungen, Ammoniumsalz und nicht umgesetzter Ester, konnten mit trockenem Hexan voneinander getrennt werden. In diesem war das Ammoniumsalz der Di-cyclohexylphosphorsäure unlöslich. Es wurde in Form von kleinen weißen Kristallen vom Schmelzpunkt 202° erhalten. An der Luft nahmen die Kristalle etwas an Gewicht zu.

Das isolierte Reaktionsprodukt spricht dafür, daß die Umsetzung wie bei den Trialkylphosphaten abläuft:



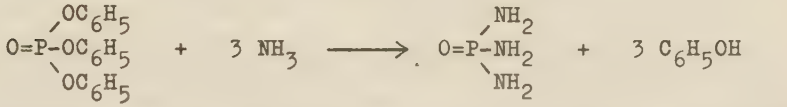
Die intermediär gebildete Dicyclohexylphosphorsäure reagiert mit dem im Überschuß vorhandenen Ammoniak zum Ammoniumsalz. Wie bei den Alkylestern wird auch hier nur eine Estergruppe abgespalten. Das entstehende Ammoniumsalz scheint gegen Ammoniak stabil zu sein und stellt das Endprodukt der Umsetzung dar.

Bei der papierchromatographischen Untersuchung läßt sich das Ammoniumsalz der Dicyclohexylphosphorsäure nachweisen. Es läuft wie die Dialkylphosphate in Front. Dagegen ist der unveränderte Tricyclohexylester mit dem Molybdatreagens nicht sichtbar zu machen.

Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie gelingt aber die Auftrennung und Anfärbung beider Stoffe.

d. Die Ammonolyse der Triarylphosphate

Triphenylphosphat reagiert mit Ammoniak ganz anders als die Trialkylester. Hier werden alle drei Estergruppen abgespalten, wobei sich Phosphor-Stickstoff-Bindungen ausbilden. Die Reaktion verläuft im Sinne einer Solvolyse, wobei die Gruppierung P-O-C zwischen P und O aufgespalten wird:



Setzt man Triphenylphosphat mit flüssigem Ammoniak unter Ausschluß von Feuchtigkeit im Einschlußrohr bei Raumtemperatur oder im Bombenofen bei 60 bis 70° um, so erhält man als Endprodukt Phosphoryltriamid. Jedoch verläuft die Reaktion auch nach vier Wochen nicht quantitativ, was die Beständigkeit der Triarylphosphate gegen Ammoniak beweist. Die Estergruppen scheinen bei der Ammonolyse stufenweise abgespalten zu werden, da Diamidophenylphosphat im Reaktionsgemisch papierchromatographisch nachweisbar ist. Nach der Umsetzung fällt ein Teil der Reaktionsprodukte aus dem flüssigen Ammoniak aus und kann von diesem abgetrennt werden. In diesem Bodenkörper ist Phosphoryltriamid angereichert. Daneben lassen sich noch Triphenylphosphat und der Diamidoester nachweisen. Dagegen befindet sich das abgespaltene Phenol im Ammoniak gelöst. Nach dem Abdestillieren ist es im Rückstand und färbt diesen beim Stehen braun. Dieser Rückstand enthält außerdem die Hauptmenge des nicht veränderten Triphenylphosphats neben geringen Anteilen von Phosphoryltriamid und Diamidophenylphosphat.x)

Die Abtrennung des Phosphoryltriamids ist auf zwei verschiedene Methoden möglich:

a. Das Umsetzungsprodukt wird mit etwa 30 ml abs. Benzol geschüttelt. Dabei geht das Phenol und das Triphenylphosphat in Lösung. Der vom Benzol befreite Rückstand wird mit 5 ml Eiswasser versetzt und kurz geschüttelt. Das Phosphoryltriamid löst sich leicht auf und kann nach dem Abfiltrieren

x) Die Ammonolyse von Trikresylphosphat verläuft analog.

aus der wässerigen Lösung durch Eindampfen im Ölpumpenvakuum gewonnen werden. Dabei soll die Badtemperatur 50° nicht überschreiten. Die Umkristallisation der getrockneten Verbindung geschieht aus abs. Methanol.

b. Nach dem Abtrennen von Phenol und Triphenylphosphat mit trockenem Benzol wird der Rückstand mit abs. Äthanol bei 50° extrahiert. Dabei bleibt Phosphoryltriamid zum größten Teil ungelöst.

Auch durch Kombination der beiden Trennungsmethoden - einmaliges Digerieren mit abs. Äthanol und Extraktion des Rückstandes mit sehr wenig Eiswasser - kommt man zum Ziel.

Der Nachweis des gebildeten Phosphoryltriamids gelingt papierchromatographisch gut mit dem Laufmittel nach Biberacher. Gleichfalls gut nachweisbar ist das als Zwischenprodukt auftretende Diamidophenylphosphat. (R_f 0,68 bzw. 0,90) Triphenylphosphat läuft dagegen in Front und läßt sich wie das ebenfalls zu erwartende Monoamido-diphenylphosphat mit Molybdat-Sprühreagens nicht sichtbar machen. Dies ist eine allgemeine Erscheinung bei Phosphorsäurederivaten, die nur Estergruppen oder Ester- und Amidogruppen im Molekül enthalten. Für den Nachweis solcher Verbindungen sei auf die Methoden der Dünnschichtchromatographie Seite 49 verwiesen. Auf diese Weise gelingt die Auftrennung und Anfärbung von Estern und Amidoestern einwandfrei.

Neben den chromatographischen Methoden läßt sich auch das Röntgendiagramm zum Nachweis von Phosphoryltriamid benutzen. Das Diagramm des isolierten Triamids entsprach dem eines aus Phosphoroxichlorid und Ammoniak dargestellten Vergleichsprodukts.

e. Phenylester von Amidophosphorsäuren

Die Phenylester der Monoamido- und Diamidophosphorsäure schließen sich in ihrem Verhalten gegen flüssigen Ammoniak eng an das Triphenylphosphat an. Bei der Ammonolyse werden die Phenylgruppen solvolytisch abgespalten, wobei wieder

Phosphoryltriamid als Endprodukt entsteht:

$$OP(OC_6H_5)_2NH_2 + 2\ NH_3 \longrightarrow OP(NH_2)_3 + 2\ C_6H_5OH$$
$$OP(OC_6H_5)(NH_2)_2 + NH_3 \longrightarrow OP(NH_2)_3 + C_6H_5OH$$

Dieses läßt sich aus dem Reaktionsgemisch isolieren und papierchromatographisch nachweisen. Als Laufmittel wird wieder das von Biberacher[22] angegebene verwendet, wobei allerdings die aufsteigende Methode angewendet wird. Diese bringt zwar längere Laufzeiten mit sich, verhindert aber ein Herauslaufen bei Stoffen, die in Front wandern. Im Umsetzungsprodukt des Monoamido-diphenylphosphats läßt sich so auch der Diamidoester nachweisen, d.h. auch hier verläuft die Ammonolyse stufenweise. Dagegen ist Monoamido-diphenylphosphat am Papier nicht sichtbar zu machen. Für diese Verbindung sei wieder auf die Dünnschichtchromatographie Seite 49 verwiesen.

Das Röntgendiagramm des aus beiden Amidoestern gewonnenen Phosphoryltriamids entspricht dem von Vergleichssubstanzen.

Phosphoryltriamid entsteht unter den beschriebenen Bedingungen in einer Menge von etwa 25 % der Theorie. Hydrolysiert man das Reaktionsgemisch durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, so wird nur Phosphoryltriamid in Monophosphat übergeführt. Dieses kann als Ammonium-molybdophosphat gefällt und bestimmt werden. Die tatsächliche Ausbeute an Phosphoryltriamid liegt wegen des umständlichen Trennungsganges immer niedriger.

f. Dihydrazidophenylphosphat

Ähnlich wie durch Hydrolyse des Diamidophosphorsäurephenylesters Diamidophosphat entsteht, läßt sich auch die Phenylgruppe des Dihydrazidophosphorsäurephenylesters unter Bildung von Dihydrazidophosphat abspalten[27]:

$$OP(OC_6H_5)(N_2H_3)_2 + 2\ NaOH \longrightarrow OP(N_2H_3)_2ONa + C_6H_5OH + H_2O$$

Einschränkend muß allerdings gesagt werden, daß das Dihydrazidophosphat nicht analysenrein erhalten werden kann.

Infolge weiterer Hydrolyse werden auch die Hydrazidogruppen abgespalten, sodaß im Reaktionsprodukt immer Monohydrazidophosphat anwesend ist.

Diese Labilität der Hydrazidogruppen zeigt sich auch bei der Ammonolyse mit überschüssigem Ammoniak im Einschlußrohr. Geht man vom Phenylester der Dihydrazidophosphorsäure aus, so sollte man als Reaktionsprodukt das Amid der Dihydrazidophosphorsäure erwarten:

$$OP(OC_6H_5)(N_2H_3)_2 + NH_3 \longrightarrow OP(NH_2)(N_2H_3)_2 + C_6H_5OH$$

Die Versuche zeigen jedoch, daß ein Gemisch des Ausgangsesters mit vier Reaktionsprodukten entsteht. Darunter ist als Endprodukt der Ammonolyse auch Phosphoryltriamid, das sich aus dem Dihydrazidophenylester durch Abspaltung der Ester- und Hydrazidogruppen bilden kann:

$$OP(OC_6H_5)(N_2H_3)_2 + 3\ NH_3 \longrightarrow OP(NH_2)_3 + C_6H_5OH + 2\ N_2H_4$$

Wenn dabei die Ammonolyse stufenweise verläuft, so sind außer dem Ausgangsester und dem Endprodukt Phosphoryltriamid noch folgende 3 Stoffe möglich:

$OP(NH\text{-}NH_2)_2NH_2$
$OP(NH\text{-}NH_2)(NH_2)_2$
$OP(NH\text{-}NH_2)(NH_2)(OC_6H_5)$

Mit diesen Überlegungen stehen die Ergebnisse der papierchromatographischen Untersuchung in guter Übereinstimmung. Das Chromatogramm zeigt neben nicht umgesetztem Ester und Phosphoryltriamid noch drei weitere Verbindungen, bei denen es sich um die erwähnten Zwischenprodukte handeln dürfte. Siehe Abbildung 1. Die präparative Trennung des Gemisches gelingt wegen der sehr ähnlichen Eigenschaften der Komponenten nicht.

Wie das Dihydrazid der Monophenylphosphorsäure verhält sich auch die entsprechende Dimethylaminoverbindung $OP(NR_2)_2OC_6H_5$ ($R=CH_3$). Eine als Vorversuch durchgeführte Ammonolyse dieses Esters zur Darstellung des Amids $OP(NR_2)_2NH_2$ ergab nach fünftägiger Reaktionsdauer ein Gemisch des Esters mit 3 weiteren

papierchromatographisch nachweisbaren Verbindungen. Phosphoryltriamid hatte sich nach dieser Zeit allerdings noch nicht gebildet.

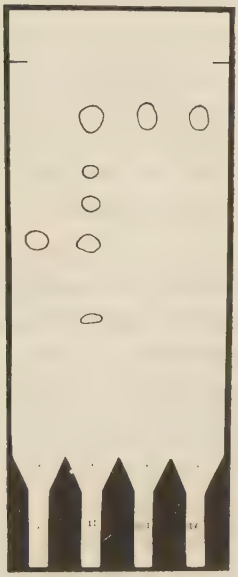


Abbildung 1 (Zu Seite 22)

Chromatogramm der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung $OP(N_2H_3)_2OC_6H_5$ + NH_3

Bahn I: $OP(NH_2)_3$ als Vergleich
Bahn II: Umsetzungsprodukte aus dem ammoniakunlöslichen Bodenkörper
Bahn III: Unveränderter Ester, Rückstand aus Ammoniak
Bahn IV: Dihydrazidophenylphosphat als Vergleich

Laufmittel: Alkalisch nach Biberacher. Aufsteigende Methode.

g. Die Reaktionsprodukte und ihre Eigenschaften

Hier sollen nur die Ammoniumsalze der Dialkyl- und der Dicyclohexylphosphorsäure beschrieben werden. Für das bei der Ammonolyse von Aryl- und Amidoarylestern der Monophosphorsäure entstehende Phosphoryltriamid kann auf die Angaben in der Literatur verwiesen werden[28].

Die Ammoniumsalze der Dialkylphosphorsäuren (Alkyl = Äthyl, Isopropyl und Butyl) kristallisieren nach dem Abdestillieren des Ammoniaks aus den zurückbleibenden unveränderten Anteilen der Trialkylphosphate aus, in denen sie unlöslich sind. Sie fallen in Form von dünnen, weißen, seidig glänzenden kleinen

Blättchen an, die unabhängig von den Alkylresten einander sehr ähnlich sind. Die Schmelzpunkte der Salze sinken mit steigender Länge der Alkylketten. So hat Ammonium-diäthylphosphat einen Schmelzpunkt von 176°, die entsprechende Isopropylverbindung einen solchen von 163°, und die Butylverbindung schmilzt bei 136°.

Die Ammoniumsalze sind schwer löslich in den zugehörigen Trialkylestern, in Cyclohexan, Chloroform, Äther und Benzol. Sehr leicht löslich sind die Verbindungen dagegen in Wasser und flüssigem Ammoniak. In dieser Hinsicht zeigen sie das ausgesprochene Verhalten von Salzen, auf das die Alkylreste wenig Einfluß haben.

Die wässrigen Lösungen der Salze reagieren neutral. Ammoniumionen sind mit $Na_3[Co(NO_2)_6]$ und H_2PtCl_6 nachweisbar. Mit Laugen wird Ammoniak frei. Phosphationen lassen sich erst nach Aufschluß mit Natriumperoxid in der Wurzschmitt-Bombe feststellen. Mit Silber- Blei- und Bariumionen fallen aus wässriger Lösung keine Niederschläge aus.

Das Bariumsalz der Diäthylphosphorsäure wurde aus dem Ammoniumsalz durch Eindampfen der wässrigen Lösung mit der stöchiometrischen Menge von Bariumhydroxid unter Luftabschluß gewonnen. Das Röntgendiagramm stimmt mit dem eines auf anderem Wege erhaltenen Bariumsalzes überein.

Das aus Tricyclohexylphosphat erhaltene Ammonium-dicyclohexylphosphat schmilzt bei 202° und ist gleichfalls gut in Wasser löslich, unlöslich dagegen in Hexan.

Über das Verhalten bei der Papier- und Dünnschichtchromatographie vergleiche Seite 49.

h. Vergleich zwischen Hydrolyse und Ammonolyse von Phosphorsäureestern

Die Trialkylester verhalten sich gegen Laugen und flüssiges Ammoniak gleich. Beide Spaltungsmittel bewirken die Abtrennung einer Alkylgruppe unter Bildung von Salzen der Dialkylphosphor-

säuren. In beiden Fällen bleibt die Reaktion nach Abspaltung einer Estergruppe auf dieser Stufe stehen.

Die gleiche Übereinstimmung ergibt sich auch bei den Aryl- und Amidoarylestern. Hier entstehen durch Laugen und Ammoniak die analogen Solvolyseprodukte $OP(OH)_3$ und $OP(NH_2)_3$. Es werden alle Arylgruppen substituiert.

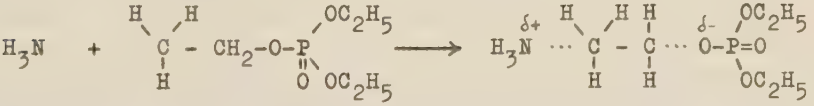
Zum Vergleich dazu führt die Hydrolyse mit Säuren bei allen Estern zur Monophosphorsäure.

i. Bemerkungen zum Reaktionsmechanismus

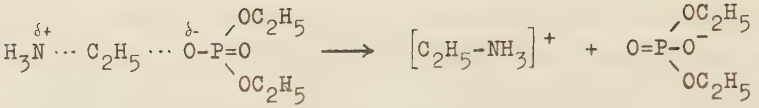
Die bei der Ammonolyse von Phosphorsäureestern je nach der Art der organischen Liganden erhaltenen unterschiedlichen Reaktionsprodukte machen auch einen unterschiedlichen Ablauf der Reaktionen wahrscheinlich.

Betrachtet man die Umsetzung von Trialkylestern mit Ammoniak zu den Ammoniumsalzen der Dialkylphosphorsäure, so muß man annehmen, daß die Spaltung im Sinne einer Alkylierung erfolgt. Bei strengem Wasserausschluß ist eine andere Deutung des Reaktionsablaufes schlecht möglich.

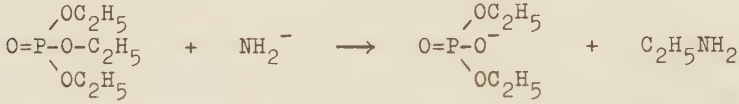
Den ersten Schritt der Umsetzung kann man sich so vorstellen, daß ein Ammoniakmolekül mit seinem freien Elektronenpaar am Stickstoff im Sinne einer nucleophilen Reaktion in Beziehung tritt zu einer Alkylgruppe des Esters:



Im weiteren Verlauf könnte dann unter gleichzeitiger Lösung der Bindung zwischen C und O und Neuherstellung zwischen C und N das Anion der Dialkylphosphorsäure neben dem Kation $[CH_3\text{-}CH_2\text{-}NH_3]^+$ mit Ammoniumstruktur entstehen. Dies würde einer S_N2 Reaktion entsprechen:

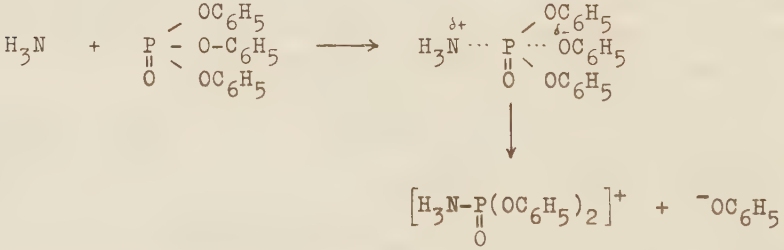


Eine andere Deutung des Reaktionsverlaufs beruht auf der geringen Dissoziation des Ammoniaks. Danach könnte man die Umsetzung auch als direkte Alkylierung des Amid-Anions NH_2^- auffassen, wobei die Reaktion in dem Maße fortschreitet, als Lösungsmittelmoleküle nachdissoziieren:



Für diese Formulierung spricht die Spontaneität der Umsetzung von Triäthylphosphat mit Kaliumamid, die rasch zum Kaliumsalz der Diäthylphosphorsäure führt[21].

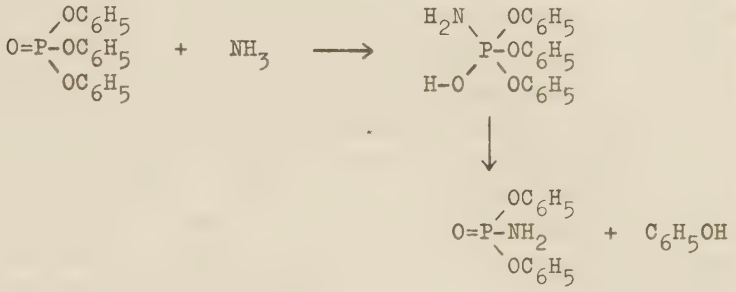
Bei dem andersartigen Ammonolyseverlauf der aromatischen Phosphorsäureester muß es wohl primär zur Ausbildung einer Phosphor-Stickstoff-Bindung kommen. Dabei kann das freie Elektronenpaar am Stickstoff mit dem Phosphoratom in Beziehung treten, wobei gleichzeitig die Bindung P - O der Estergruppe gelockert und schließlich gelöst wird:



Analog kann dann die weitere Abspaltung von Estergruppen erfolgen, bis Phosphoryltriamid entstanden ist.

Zieht man allerdings in Betracht, daß der Phosphor auch seine d-orbitals zur Ausbildung von kovalenten Bindungen benutzen kann, so muß die nucleophile Substitution nicht unter

gleichzeitiger Lösung und Knüpfung einer Bindung vor sich gehen. Vielmehr käme dann unter Anlagerung von NH_3 an die P=O Doppelbindung ein hypothetisches Molekül zustande, das unter Abspaltung von Phenol zerfallen könnte:



k. Vergleich der Phosphorsäureester mit den Estern anderer Säuren

Die alkylierende Wirkung von Estern anorganischer Säuren ist von zwei grundlegenden Tatsachen abhängig[29]. Betrachtet man die Alkylierungsreaktion in ihrer einfachsten Form

$$X - R + Y^- \rightleftharpoons X^- + Y - R$$

so stellt man fest, daß um das C-Atom die beiden basischen Anionen X^- und Y^- konkurrieren. Die Richtung des Reaktionsablaufs ist also abhängig von dem Basizitätsunterschied der Anionen X^- und Y^-. Das Gleichgewicht der Reaktion wird sich also umsomehr zu Gunsten der Verbindung Y-R verschieben, je mehr die Basizität von Y^- gegenüber der von X^- zunimmt. Für die Einstellung eines günstigen Gleichgewichts kommt es daher nicht nur auf eine möglichst große Basizität von Y^- sondern auch auf eine möglichst geringe Basizität von X^- an.

Auf die Verhältnisse bei den Alkylestern anorganischer Säuren übertragen bedeutet dies, daß die Alkylierungstendenz der Acidität der zu Grunde liegenden Säure parallel geht, d.h. daß die Alkylester der Schwefelsäure die stärkste

Alkylierungstendenz aufweisen, gefolgt von den Alkylestern der Salpetersäure und der Phosphorsäure. Die Säurestärke der genannten Säuren nimmt nämlich in der gleichen Reihenfolge ab bzw. die Basizität des Säureanions zu. Bei den Estern der Kieselsäure ist die Alkylierungstendenz schließlich so gering, daß sie praktisch nicht mehr nachweisbar ist.

Eine weitere interessante Abstufung der Alkylierungstendenz ergibt sich bei Säuren des gleichen Elements, denen verschiedene Wertigkeitsstufen zugrunde liegen. So nimmt die alkylierende Wirkung ab, wenn man von den Estern der Schwefelsäure zu den Estern der schwefligen Säure übergeht. Dies geht wiederum parallel mit der Abnahme der Säurestärke. Entsprechende Verhältnisse ergeben sich beim Übergang von den Estern der Phosphorsäure zu den Estern der phosphorigen Säure.

Schließlich muß noch darauf hingewiesen werden, daß bei den Estern mehrbasiger Säuren die erste Alkylgruppe am leichtesten übertragen wird. So ist beim Dialkylsulfat die Alkylierungstendenz wesentlich größer als beim Monoalkylsulfat. Dies ist wiederum in Übereinstimmung mit der Säurestärke, da bei der Schwefelsäure das erste Proton wesentlich leichter abdissoziiert als das zweite.

Analog verhalten sich auch die Alkylester der Monophosphorsäure. So reagiert nach Janczak[16] Triäthylphosphat mit Natriumäthylat zu Diäthylphosphat und Äther. Das entstandene Diäthylphosphat wirkt dann, in Übereinstimmung mit den gemachten Ausführungen, nicht weiter auf das Alkoholat ein.

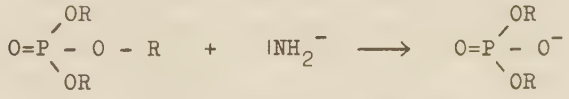
Wie im Verlauf dieser Arbeit gezeigt wird, lassen sich diese Gedankengänge auch auf die Umsetzung von Trialkylphosphaten mit flüssigem Ammoniak anwenden. Diese Ester übertragen eine Alkylgruppe auf das Ammoniakmolekül. Das gebildete Dialkylphosphat zeigt jedoch keine Alkylierungstendenz mehr.

Eine ähnliche Abstufung der Reaktivität sollte man auch bei Einführung von Amidogruppen in die Alkylphosphat-Moleküle erwarten. Wie Klement und Mitarbeiter[1c] gezeigt haben, sinkt die Säurestärke der Monophosphorsäure beim Übergang

zur Monoamido- und Diamidophosphorsäure mit der Anzahl der Amidogruppen stark ab. In Übereinstimmung damit zeigt auch das Amid der Diäthylphosphorsäure keine nennenswerte Neigung zur Abspaltung von Alkylgruppen mehr bei Einwirkung von flüssigem Ammoniak.

Als Beispiel für den Einfluß der Basizität des Reaktionspartners Y^- auf den Reaktionsablauf mag die Umsetzung von Triäthylphosphat mit Ammoniak und Kaliumamid dienen. So tritt mit Ammoniak eine merkliche Umsetzung erst nach Tagen ein:

Dagegen verläuft die Umsetung mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak spontan:



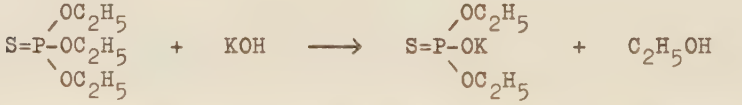
Man erhält also ein wesentlich günstigeres Reaktionsgleichgewicht beim Übergang vom Ammoniak zum basischeren NH_2^--Ion.

II. Die Spaltungsreaktionen der Thiophosphorsäureester

Gegenüber den recht gut untersuchten Estern der Monophosphorsäure ist über die entsprechenden Verbindungen der Monothiophosphorsäure weniger bekannt. Doch deuten die bisher untersuchten Reaktionen darauf hin, daß das Verhalten dieser Ester den entsprechenden Monophosphorsäurederivaten gleicht. Als zusätzliches Merkmal kommt allerdings die Möglichkeit zur Bildung isomerer Verbindungen hinzu, die den schwefelfreien Estern fehlt. So geht z.B. 0,0,0-Trimethylthiophosphat beim Erhitzen auf 100° in den isomeren 0,0,S-Trimethylester über.

1. Die Hydrolyse

Die Hydrolyse der Trialkylthiophosphate wurde von Mastin, Norman und Weilmuenster[30] am Beispiel des Triäthylesters untersucht. Demnach entsteht nach mehrstündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge das Kaliumsalz der Diäthylthiophosphorsäure:



Die Reaktion verläuft wie bei dem Äthylester der Monophosphorsäure unter Abspaltung einer Estergruppe. Das Salz ist dann stabil gegen weitere Hydrolyse und wird als Endprodukt erhalten. Dagegen erhielten Emmet und Jones[31] mit NaSH bei 100° aus dem Trimethylthiophosphat das Dinatriumsalz der Monomethylthiophosphorsäure $SP(ONa)_2OCH_3$.

Von den aromatischen Estern der Monothiophosphorsäure reagiert der Triphenylester mit alkoholischer Kalilauge wie die Alkylverbindung zum Kaliumdiphenylthiophosphat $SP(OC_6H_5)_2OK$ [32].

2. Die Alkoholyse

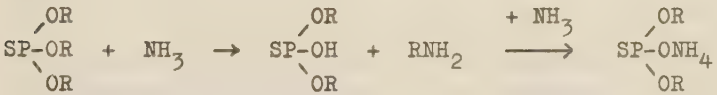
Die Alkoholyse von Trialkyl- und Triarylestern der Monothiophosphorsäure führt nach Pistchimuka[33] ebenfalls zur Abspaltung einer Estergruppe. Aus dem Trimethylester und dem

Triphenylester entstehen mit Natriummethylat die Verbindungen $SP(OCH_3)_2ONa$ und $OP(OC_6H_5)_2SNa$.

3. Die Ammonolyse

a. Trialkylthiophosphate

Setzt man tertiäre Alkylester der Monothiophosphorsäure mit flüssigem Ammoniak im Einschlußrohr bei Raumtemperatur um, so erhält man nach etwa 4 Wochen 20 - 25 % des eingesetzten Esters als Ammoniumsalz der entsprechenden Dialkylthiophosphorsäure. Umgesetzt wurde Trimethyl- und Triäthylthiophosphat:



$R = CH_3, C_2H_5$

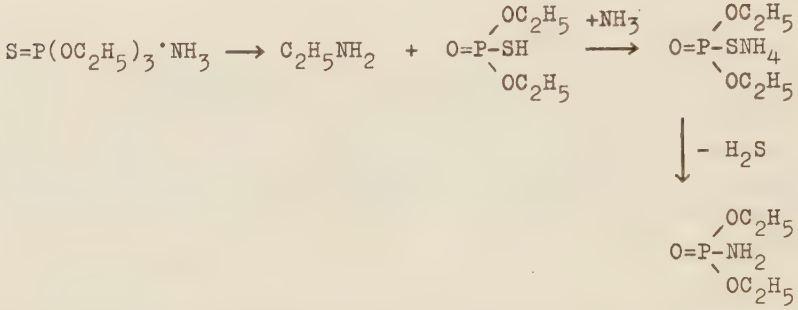
Dabei entsteht unter Substitution einer Alkylgruppe die Dialkylthiophosphorsäure, die mit dem im Überschuß vorhandenen Ammoniak zum Ammoniumsalz reagiert. Diese Salze sind dann gegen Ammoniak beständig und fallen als Endprodukte an. Eine weitere Abspaltung von Estergruppen wurde nicht festgestellt.

Legt man der Umsetzung obige Gleichung zugrunde, so spaltet die Bindung P - O - C bei der Ammonolyse zwischen O und C auf. Bei den Estern der Monothiophosphorsäure handelt es sich demnach ebenfalls um Alkylierungsmittel. Dabei wird nur eine Alkylgruppe übertragen.

Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den Angaben von Pistchimuka[2], der $SP(OC_2H_5)_3$ in wasserfreiem Äthanol gelöst mit trockenem Ammoniak 3 Tage bei 120° im Bombenrohr umgesetzt hat. Als Reaktionsprodukte werden Äthylamin und das Amid der Diäthylphosphorsäure $OP(OC_2H_5)_2NH_2$ beschrieben.

Die Reaktion des Äthylesters mit Ammoniak soll so verlaufen, daß zuerst eine Art Komplexverbindung entsteht, die dann unter

Abspaltung von Äthylamin zur Diäthylthiophosphorsäure zerfällt. Das aus dieser entstehende Ammoniumsalz spaltet dann H_2S ab, wobei das Amid der Diäthylphosphorsäure entsteht. Analog liefert die Tri-isobutylverbindung Butylamin:



Dieser Verlauf der Reaktion dürfte jedoch heute als widerlegt gelten. Der von Pistchimuka für das Diäthylphosphorsäureamid $OP(OC_2H_5)_2NH_2$ angegebene Schmelzpunkt von 146° konnte von anderen Autoren[3] nicht bestätigt werden, die als Schmelzpunkt übereinstimmend Werte zwischen 54,5 und 56,5° angeben. Daher ist anzunehmen, daß es sich bei der erhaltenen Verbindung nicht um das Amid sondern um ein Ammoniumsalz gehandelt hat.

b. Die Triarylthiophosphate

Geht man von den Alkylestern der Monothiophosphorsäure zu den tertiären Estern mit aromatischen Liganden über, so erhält man einen anderen Reaktionsverlauf. So reagiert die Triphenylverbindung mit flüssigem Ammoniak unter Bildung von Phosphorthiotriamid und Phenol:

Die Umsetzung scheint dabei stufenweise zu erfolgen, da Diamidophenylthiophosphat im Papierchromatogramm des Reaktionsgemisches nachweisbar ist.

Im Gegensatz zu den Alkylestern werden beim Phenylester alle drei Estergruppen abgespalten und durch Amidogruppen ersetzt. Die Reaktion verläuft dabei im Sinne einer Solvolyse unter Ausbildung von P-N Bindungen. Die Bindung P-O-C wird zwischen P und O gelöst.

Phosphorthiotriamid kann aus dem Reaktionsgemisch durch Herauslösen mit Eiswasser, in dem es sehr leicht löslich ist, gewonnen werden. Phenol und nicht verändertes Triphenylthiophosphat werden zuvor mit trockenem Benzol entfernt. Zum papierchromatographischen Nachweis eignet sich das Laufmittel nach Biberacher gut. Als Sprühreagens wurde neben Molybdatlösung auch 0,1 m Silbernitratlösung verwendet, die einige Tropfen Schwefelsäure enthielt. Von den zu erwartenden Zwischenprodukten der Ammonolyse war nur das Diamidophenylthiophosphat nachzuweisen. Die Monoamidoverbindung konnte wie das unveränderte Triphenylthiophosphat nicht angefärbt werden. Bessere Ergebnisse erhält man bei Anwendung der Dünnschichtchromatographie an Kieselgelschichten. Mit dieser Methode können die 3 Verbindungen der Reihe $SP(OC_6H_5)_3$ - $SP(OC_6H_5)_2NH_2$ - $SP(OC_6H_5)(NH_2)_2$ glatt aufgetrennt und gut sichtbar gemacht werden. Vergleiche Seite 49. Als Sprühmittel eignet sich sowohl Molybdat- als auch Silbernitratlösung. Allerdings läßt sich mit Silbernitrat der Triphenylester nur schwer anfärben.

Das Röntgendiagramm des erhaltenen Phosphorthiotriamids entspricht der Vergleichssubstanz, die aus $SPCl_3$ und Ammoniak nach Klement und Koch[34] dargestellt wurde.

c. Die Phenylester von Amidothiophosphorsäuren

Die Phenylester der Monoamido- und Diamidothiophosphorsäure verhalten sich gegen Ammoniak wie die tertiären Ester. Die Phenylgruppen werden solvolytisch abgespalten, wobei ebenfalls Phosphorthiotriamid als Endprodukt entsteht:

$$SP(OC_6H_5)_2NH_2 + 2\ NH_3 \longrightarrow SP(NH_2)_3 + 2\ C_6H_5OH$$

$$SP(OC_6H_5)(NH_2)_2 + NH_3 \longrightarrow SP(NH_2)_3 + C_6H_5OH$$

Im Umsetzungsprodukt des Monoamidoesters läßt sich der Diamidoester papierchromatographisch nachweisen. Für die Dünnschichtchromatographie gelten die beim Triphenylthiophosphat gemachten Angaben ebenfalls.

Auch das Röntgendiagramm des erhaltenen Phosphorthiotriamids entsprach dem der Vergleichssubstanz.

d. Die Ammonolyseprodukte und ihre Eigenschaften

Das Ammoniumsalz der Dimethylthiophosphorsäure kristallisiert in kleinen weißen Blättchen, die bei 134° schmelzen. Das homologe Ammoniumdiäthylthiophosphat schied sich dagegen in kleinen weißen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 152°. Die Schmelzpunkte scheinen in der Thioreihe im Gegensatz zu den Monophosphorsäurederivaten mit steigender Länge der Alkylketten nicht zu sinken. Doch schmilzt die S-haltige Verbindung tiefer als das Monophosphorsäurederivat.

Die Ammoniumsalze sind sehr leicht löslich in Wasser und flüssigem Ammoniak, schwerlöslich in den zugehörigen tertiären Estern, in trockenem Hexan, Chloroform, Äther usw. Ammoniumionen sind mit den entsprechenden Reagenzien nachzuweisen. Phosphationen lassen sich aber erst nach dem Aufschluß mit Natriumperoxid ausfällen. Ebenso muß zum Nachweis von Schwefel als Bariumsulfat mit Natriumperoxid oder mit der Kaliumnitrat-Schmelze aufgeschlossen werden.

Bezüglich der Eigenschaften von $SP(NH_2)_3$ sei auf die Angaben von Klement und Koch[34] verwiesen.

Im Papierchromatogramm wandern die Ammoniumsalze der Dialkylthiophosphorsäure mit hohen R_f-Werten fast in Front, lassen sich aber gut anfärben. Während mit Molybdatlösung die Flecke sofort sichtbar werden, vergeht beim Besprühen mit Silbernitrat einige Zeit. Als Laufmittel wurde das Gemisch Isopropanol : konz. Ammoniak : Wasser (6:3:1) verwendet. Im Dünnschichtchromatogramm wandern die Salze in wasserfreien Laufmittelgemischen nicht.

III. Die Spaltungsreaktionen der Diphosphorsäureester

1. Allgemeine Bemerkungen zur Spaltung der Bindung P-O-P

Die kondensierten Phosphate gehören zur Klasse der Polysäuren und ihrer Salze. Sie können in Ketten und Ringen auftreten. In wässriger Lösung spalten sie die Bindung P-O-P auf, wobei die nichtkondensierte Form entsteht. Doch geht bei Zimmertemperatur die Hydrolyse in neutralem Medium nur sehr langsam vor sich, und die Polyphosphate können in wässriger Lösung benutzt werden.

Von großem Einfluß auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist dagegen die Veränderung des p_H. Säuren wirken sehr stark spaltend auf die Gruppierung P-O-P ein. Basen hydrolysieren etwa 1000 mal langsamer. Temperaturerhöhung fördert die Spaltung gleichfalls sehr stark.

Katalysator für die Hydrolyse ist das H^+-Ion. Daher ist die Spaltung im sauren Medium um Größenordnungen schneller als im neutralen. Dagegen wirkt bei ringförmigen Polyphosphaten das OH^--Ion genauso katalytisch auf die Hydrolyse wie H^+-Ionen. Das bedeutet, daß die ringförmigen Polyphosphate durch Laugen rasch hydrolysiert werden, die entstehenden kettenförmigen Phosphate dann aber stabil sind.

2. Die Hydrolyse von Diphosphorsäureestern

Geht man von der Diphosphorsäure zu ihren Estern über, so bleibt die Labilität der Bindung P-O-P gegenüber hydrolytischen Spaltungsmitteln erhalten. Nach Messungen von Hall und Jacobson[35] hydrolysiert Diphosphorsäuretetraäthylester sogar sechzigmal schneller als das Ion $H_2P_2O_7^{2-}$. Das bedeutet, daß die leichte Spaltbarkeit der Bindung P-O-P in der Diphosphorsäure durch Einführung von Alkylgruppen nochmals beträchtlich erleichtert wird. Die Hydrolyse von $P_2O_3(OC_2H_5)_4$ ist eine Reaktion erster Ordnung.

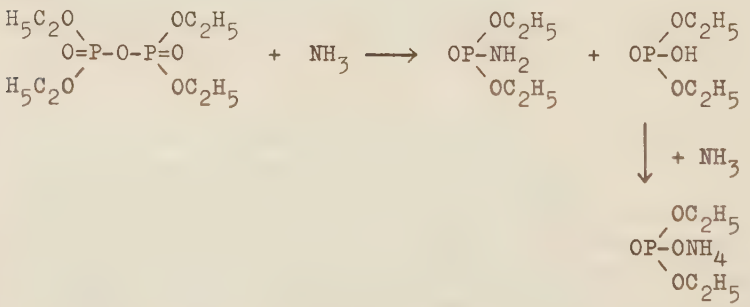
Die Hydrolysengeschwindigkeit der Diphosphorsäuretetraalkylester ist weiterhin stark abhängig von der Länge des

Alkylrestes. So ist der Tetramethylester nach Toy[36] bei 25° in Wasser nach 3 Stunden praktisch vollständig gespalten, der Äthylester nach 40 Stunden und der Propylester nach 60 Stunden. Demnach sinkt die Hydrolysengeschwindigkeit mit steigender Länge der Alkylketten. Interessant ist, daß die Isopropylverbindung noch langsamer hydrolysiert wird als der n-Propylester. Die Hydrolyse führt stets zur Dialkylphosphorsäure.

3. Die Ammonolyse von Diphosphorsäureestern

a. Diphosphorsäuretetraäthylester

Kondensiert man trockenes Ammoniakgas zu Diphosphorsäuretetraäthylester, so tritt an der Berührungsstelle eine weiße Trübung auf, was u.U. auf eine beginnende Umsetzung bei tiefer Temperatur hindeutet. Nach sechstägiger Umsetzung im Einschlußrohr bei Raumtemperatur läßt sich kein unverändertes Tetraäthyldiphosphat mehr nachweisen. Die Reaktion verläuft quantitativ zum Ammoniumsalz und zum Amid der Diäthylphosphorsäure:



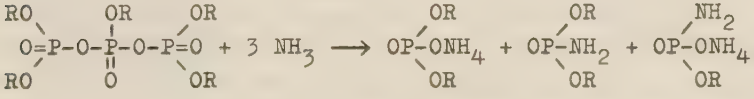
Das Reaktionsgemisch besteht aus weißen Kristallblättchen und einem durchsichtigen Öl, das nach längerem Stehen in farblosen Nadeln erstarrt. Diese bestehen aus dem Amid der Diäthylphosphorsäure. Da das Amid an der Luft sofort zerfließt, muß das Kristallgemisch unter Ausschluß von Feuchtigkeit aufbewahrt werden.

Die Trennung der beiden Reaktionsprodukte geschieht mit trockenem Chloroform, in dem nur das Amid der Diäthylphosphorsäure löslich ist. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels schied es sich wieder in langen charakteristischen Nadeln aus, die bei 54° schmolzen.

Der in Chloroform unlösliche Anteil besteht aus dem Ammoniumsalz der Diäthylphosphorsäure. Die Eigenschaften entsprechen der aus Triäthylphosphat und Ammoniak erhaltenen Verbindung. Auch die Röntgendiagramme sind gleich. Ammoniumionen sind nur in der wässrigen Lösung des Salzes nachweisbar. Das Amid $OP(OC_2H_5)_2NH_2$ gibt mit H_2PtCl_6 und $Na_3[Co(NO_2)_6]$ keine Fällung. Im Papierchromatogramm läßt sich nur das Ammoniumsalz nachweisen. Derivate von Alkylphosphorsäuren mit P-N Bindungen im Molekül wie $OP(OC_2H_5)_2NH_2$ konnten bisher nicht sichtbar gemacht werden.[37] Dies gelingt jedoch einwandfrei mit den Methoden der Dünnschichtchromatographie. Bei Verwendung von wasserfreien Laufmitteln wandert nur das Amid, während das Ammoniumsalz der Diäthylphosphorsäure am Startpunkt bleibt. Siehe Seite 49.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Molekül des Tetraäthyldiphosphats mit flüssigem Ammoniak nur an der Bindung P-O-P gespalten wird. Eine weitere Substitution scheint unter den angewendeten Bedingungen nicht einzutreten, sodaß nur zwei Reaktionsprodukte erhalten werden.

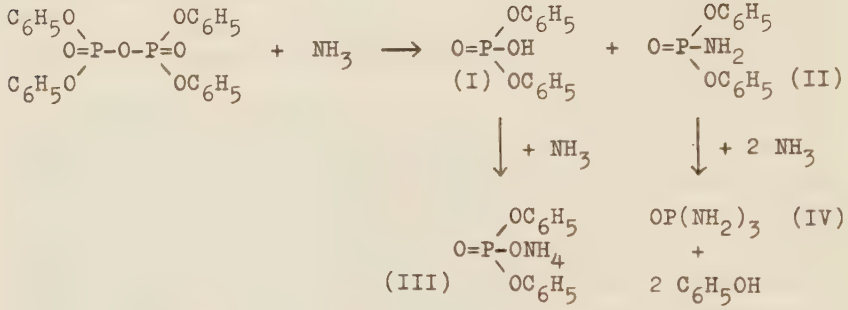
Ähnlich verläuft auch die Ammonolyse des Triphosphorsäurepentaäthylesters[25]. Dieser wird ebenfalls nur an den P-O-P Brücken aufgespalten, wobei neben dem Amid und dem Ammoniumsalz der Diäthylphosphorsäure noch die Verbindung $OP(OC_2H_5)(NH_2)ONH_4$ entsteht:



b. Diphosphorsäuretetraphenylester

Bei der Ammonolyse von Tetraphenyldiphosphat im Einschlußrohr mit flüssigem Ammoniak entstehen als Endprodukte Phosphoryltriamid und das Ammoniumsalz der Diphenylphosphorsäure.

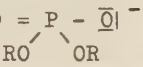
Die Umsetzung beginnt demnach wie bei dem Alkylester an der Bindung P-O-P, die auch hier die reaktionsfreudigste Stelle des Moleküls darstellt:



Dabei entsteht zuerst die Diphenylphosphorsäure (I) und das Monoamidodiphenylphosphat (II). Während aus der Säure (I) das Ammoniumsalz (III) gebildet wird, das nicht mehr weiter substituiert wird, reagiert der Monoamidoester der Diphenylphosphorsäure (II) mit Ammoniak weiter unter Abspaltung beider Phenylgruppen. Das Endprodukt ist Phosphoryltriamid (IV). Siehe Abb. 2, Seite 39. Vergleiche damit die analoge Erscheinung bei der Ammonolyse der Arylester der Monophosphorsäure Seite 19.

Auffallend ist, daß die bei Monophosphorsäurederivaten beobachtete leichte Abspaltbarkeit von Phenylgruppen nur beim Monoamidodiphenylphosphat (II) erhalten geblieben ist. Dagegen reagiert das Ammonium-diphenylphosphat (III) unter den angewendeten Bedingungen nicht weiter mit Ammoniak. Dieses Ammoniumsalz einer Arylphosphorsäure verhält sich dabei wie die Salze entsprechender Dialkylphosphorsäuren. Der Grund für die Beständigkeit solcher Ammoniumsalze gegenüber Ammoniak ist demnach nicht im Charakter der organischen Liganden zu suchen,

sondern kann auf die Gruppierung



zurückgeführt werden. Es liegt nahe, dabei an eine Wechselwirkung der Bindungselektronen der beiden P-O Bindungen zu denken, die eine Anlagerung von Ammoniak unter Ausbildung einer P-N Bindung verhindert.

Sättigt man die negative Ladung des Moleküls ab, indem man im sauren Gebiet arbeitet, so können die organischen Reste abhydrolysiert werden. Ähnlich ist auch bei Ersatz der OH-Gruppe durch die isostere NH_2-Gruppe eine weitere Ammonolyse möglich, wie die Bildung von Phosphoryltriamid aus den Amidophenylphosphaten beweist. Vergleiche Seite 20.

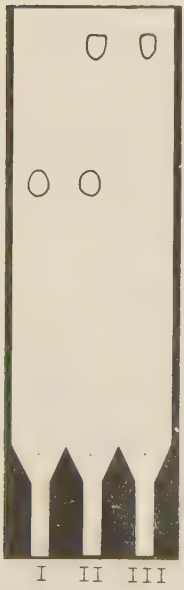


Abbildung 2

Reproduktion eines Papierchromatogramms der Umsetzungsprodukte von $P_2O_3(OC_6H_5)_4$ und NH_3

Bahn I: $OP(NH_2)_3$ als Vergleich
Bahn II: Reaktionsgemisch
Bahn III: $OP(OC_6H_5)_2ONH_4$ als Vergleich

Laufmittel: Ammoniakalisch nach Biberacher[22]
Aufsteigende Methode

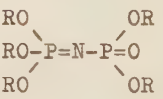
Die Auftrennung des Reaktionsgemisches wird dadurch erleichtert, daß das Ammoniumsalz der Diphenylphosphorsäure in flüssigem Ammoniak löslich ist, während Phosphoryltriamid sich darin nur schwer löst. Nach der Umsetzung besteht daher der ammoniakunlösiche Bodenkörper zum größten Teil aus $OP(NH_2)_3$, während durch Verdampfen des abgetrennten flüssigen Ammoniaks $OP(OC_6H_5)_2ONH_4$ erhalten wird. Das Ammoniumsalz schmilzt bei 130°.

Zur Reinigung wird der ammoniakunlösliche Bodenkörper mit Diäthylamin geschüttelt, wobei noch beigemengtes Ammoniumdiphenylphosphat in Lösung geht. Der Rückstand besteht aus reinem Phosphoryltriamid, das aus Methanol umkristallisiert wird.

Die beiden Stoffe lassen sich auch im Papierchromatogramm gut trennen. Siehe Abbildung 2. Phosphoryltriamid ist auch durch sein Röntgendiagramm zu bestätigen.

IV. Die Ammonolyse von Phosphornitrido-phosphoryl-pentaphenolat

Die durch Veresterungsreaktionen aus Trichlor-phosphornitrido-phosphoryl-dichlorid $Cl_3P{=}N{-}P(O)Cl_2$ nach Rother[38] zugänglichen Äthyl- und Phenylester



$R = C_2H_5,\ C_6H_5$

sind gegen Hydrolyse sehr stabil. Im Gegensatz zum Chlorid, das leicht zu Monophosphat und Amidophosphat bzw. Imidodiphosphat reagiert[39], setzen sich die Ester nur sehr langsam mit Säuren und Laugen um.

Die gleiche Beständigkeit zeigt Phosphornitrido-phosphoryl-pentaphenolat auch bei der Ammonolyse. Setzt man den Ester jedoch mit flüssigem Ammoniak im Einschlußrohr bei Raumtemperatur um, so erhält man nach 8 Wochen ein öliges Reaktionsprodukt, dem Phenol beigemengt ist. Das Atomverhältnis von

Phosphor zu Stickstoff beträgt in diesem Gemisch 1 : 1,83.

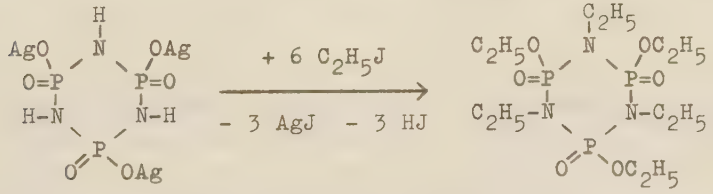
Daß die Bindung P=N-P durch Ammoniak unter den angewendeten Bedingungen aufgespalten wird, beweist die Isolierung von Monoamido-diphenylphosphat $OP(OC_6H_5)_2NH_2$. Die Verbindung läßt sich aus dem vom Phenol befreiten Reaktionsgemisch in Form von weißen Blättchen gewinnen, die bei 147° schmelzen. Analyse, Röntgendiagramm und Dünnschichtchromatogramm bestätigen die Verbindung.

Weitere kristalline Produkte konnten aus dem Umsetzungsgemisch nicht erhalten werden. Doch zeigte die wässrige Lösung des Rückstandes bei der papierchromatographischen Untersuchung einen Fleck mit der gleichen Wanderungsweite wie Diamidophophat.

Die bisher isolierte Verbindung läßt einen Schluß auf die Spaltstelle im Molekül nicht zu.

V. Die Ammonolyse des Triäthylesters der Triäthyl-trimetaphosphimsäure

Der Triäthylester der Triäthyl-trimetaphosphimsäure wird nach Rätz und Hess[40] aus dem Trisilbersalz der Trimetaphosphimsäure durch Umsetzung mit Äthyljodid im Bombenrohr dargestellt:



Dabei werden auch die Wasserstoffatome der Imidobrücken substituiert, sodaß unter Aufnahme von 6 Äthylgruppen der Ester entsteht. Er kristallisiert in weißen Säulen und schmilzt bei 74,5°.

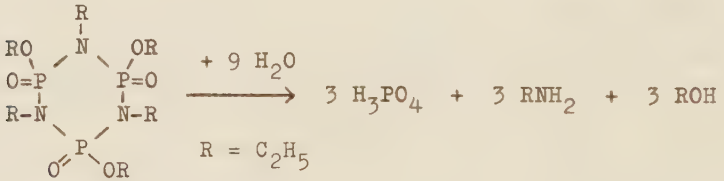
Im Gegensatz zu den Äthylestern kondensierter Phosphorsäuren,

die leicht an der Bindung P-O-P hydrolysiert werden, ist der Triäthylester der Triäthyltrimetaphosphimsäure gegenüber solvolytischen Agenzien bemerkenswert stabil. So werden die P-N-P Bindungen in Wasser nicht aufgespalten.

In siedenden Laugen erleidet er jedoch Ringsprengung unter Bildung des kettenförmigen Monokaliumsalzes des Äthylamido-bis-äthylimido-triphosphorsäuretriäthylesters[40]:

Dieses Kaliumsalz ist in alkalischer Lösung stabil und wird nicht weiter aufgespalten.

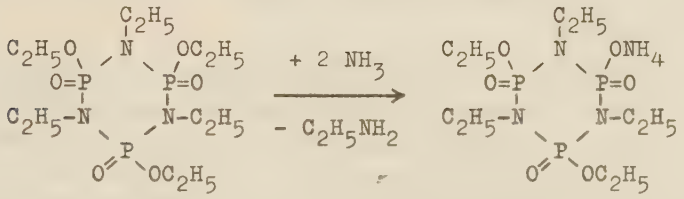
Dagegen erfolgt mit 2 n Salzsäure Kettensprengung und Abbau zu Monophosphorsäure, Äthylamin und Äthanol:



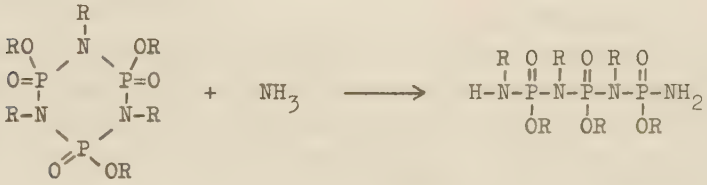
Setzt man den Triäthylester der Triäthyl-trimetaphosphimsäure mit flüssigem Ammoniak im Bombenrohr bei Raumtemperatur um, so erhält man als Reaktionsprodukt eine hochviskose Verbindung, die an der Luft an Gewicht zunimmt und auch nach längerem Stehen nicht kristallisiert. Die Analyse ergibt ein Verhältnis P : N = 3 : 4. Daneben zeigt die CH-Bestimmung, daß von den ursprünglich im Molekül vorhandenen sechs Äthylgruppen nur noch fünf nachgewiesen werden können.

Berücksichtigt man diese Ergebnisse, so läßt sich die Umsetzung auf zwei verschiedene Weisen formulieren. Die eine führt unter Erhalt des $(P\text{-}N)_3$-Ringgerüstes und Abspaltung einer Äthyl-

gruppe als Äthylamin zum Ammoniumsalz einer Pentaäthyl-trimetaphosphimsäure:



Eine weitere Reaktionsgleichung läßt sich aufstellen, wenn man die Aufspaltung des Ringgerüstes an einer Stelle annimmt, ähnlich wie sie bei der Hydrolyse mit Laugen eintritt. Dabei würde primär das Amid einer kettenförmigen Verbindung mit 3 Phosphoratomen entstehen:



Dieses Ammonolyseprodukt könnte dann unter Einwirkung von flüssigem Ammoniak Äthylamin abspalten, unter Bildung eines Diamido-bis-äthylimido-triphosphorsäuretriäthylesters:

Die qualitative Untersuchung des Reaktionsproduktes ergab Ammoniumionen durch Fällung mit H_2PtCl_6. Mit Laugen ent-

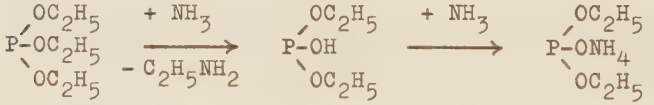
wickelte sich Ammoniak. Phosphationen waren in der wässrigen Lösung nicht feststellbar, erst nach dem Aufschluß mit Natriumperoxid in der Wurzschmitt-Bombe trat mit Ammoniummolybdat eine Fällung auf.

Im Papierchromatogramm ist das Reaktionsprodukt gut nachweisbar. Mit dem Biberacher-Laufmittel wandert es mit hohem R_f-Wert fast in Front. Der Ausgangsester ist dagegen am Papier mit Molybdat nicht sichtbar zu machen. Gut zu trennen und anzufärben sind beide Verbindungen bei Verwendung der Dünnschichtchromatographie. Siehe Seite 49. Der Ausgangsester wandert dabei, während das Salz am Startpunkt bleibt.

VI. Die Ammonolyse von Estern der Phosphorigen Säure

1. Triäthylphosphit

Setzt man Triäthylphosphit mit flüssigem Ammoniak im Einschlußrohr bei Raumtemperatur um, so erhält man als Reaktionsprodukt eine geringe Menge von Ammonium-diäthylphosphit. Die Reaktion scheint dabei wie bei den tertiären Alkylestern der Monophosphorsäure abzulaufen:



Die Aufspaltung der Bindung P-O-C geschieht dabei zwischen O und C. Die entstehende diäthylphosphorige Säure wird vom überschüssigen Ammoniak unter Bildung des Ammoniumsalzes neutralisiert. Triäthylphosphit wirkt demnach wie die Ester der Monophosphorsäure als Alkylierungsmittel, wobei ebenfalls nur eine Alkylgruppe übertragen wird.

Das Ammonium-diäthylphosphit kristallisiert in kleinen, weißen und glänzenden Blättchen. Diese sind sehr hygroskopisch und zerfließen an der Luft sofort. Daher können sie nur unter trockenem Stickstoff, z.B. in der Glove-box gehandhabt werden. Im zugeschmolzenen Röhrchen liegt der Schmelzpunkt der

Verbindung bei 117°. Das Salz ist unlöslich in trockenem Äther, dagegen sehr leicht löslich in Wasser. Die Ausbeute an kristalliner Verbindung ist sehr gering. Sie liegt zwischen 5 und 10 % der Theorie nach zweimonatiger Umsetzung im Bombenrohr.

Analog wie die Ammonolyse verläuft auch die Hydrolyse mit Natronlauge. Nach den Angaben von Milobedzki[41] verbraucht 1 Mol Triäthylphosphit 1 Mol NaOH unter Bildung des Natriumsalzes der diäthylphosphorigen Säure:

$$P(OC_2H_5)_3 + NaOH \longrightarrow P(OC_2H_5)_2ONa + C_2H_5OH$$

Dabei wird ebenfalls nur eine Estergruppe abgespalten. Das Diäthylphosphit ist dann stabil und wird im Alkalischen nicht weiter verseift.

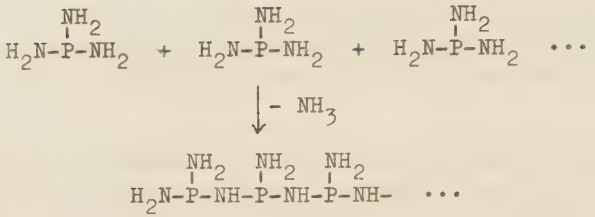
2. Triphenylphosphit

Nach den Erfahrungen der bisherigen Untersuchungen sollte Triphenylphosphit mit Ammoniak unter Abspaltung der Phenylgruppen und Bildung von Phosphortriamid reagieren:

$$P(OC_6H_5)_3 + 3\ NH_3 \longrightarrow P(NH_2)_3 + 3\ C_6H_5OH$$

Die Umsetzung des Esters mit flüssigem Ammoniak im Bombenrohr bei Raumtemperatur, wobei 8 Wochen lang geschüttelt wurde, lieferte nach dem Abdestillieren des Ammoniaks als Reaktionsprodukt eine weiße, hornartige, durchscheinende Substanz, die durch Waschen mit trockenem Benzol vom Phenol befreit werden konnte. Die Analyse ergab 42,2 % P und 43,5 % N, woraus sich das Atomverhältnis P : N = 1 : 2,29 errechnet.

Die Substanz wird als polymeres Kondensationsprodukt des Phosphortriamids gedeutet. Unter Abspaltung von Ammoniak und Ausbildung von P-NH-P Brücken entstehen Ketten verschiedener Länge. Daneben ist auch eine Ringbildung denkbar:



Die weiße, hornartige Masse beginnt bei 158° unter Zersetzung zu schmelzen. In Wasser ist sie sehr leicht löslich, unlöslich dagegen in Benzol. An der Luft tritt Geruch nach Ammoniak auf. Die Substanz ist sehr hart und läßt sich nur schwer pulverisieren. Beim Aufbewahren im Exsiccator über P_4O_{10} beginnen die äußeren Schichten abzublättern und zu verwittern. Beim trockenen Erhitzen im Reagenzglas entweicht Ammoniak. Aus der wässrigen Lösung fällen Silberionen Silberphosphit, das sich rasch dunkel färbt. Mit Pb^{2+} entsteht ein weißer Niederschlag. Mit Laugen wird Ammoniak in Freiheit gesetzt.

Löst man die Substanz in Wasser, so tritt sofortige Hydrolyse ein. Als Hauptprodukt erhält man dabei phosphorige Säure, die papierchromatographisch gut nachweisbar ist. Zur Untersuchung der Hydrolyseprodukte wird ein erbsengroßes Stück der Substanz mit Eiswasser oder n/10 HCl übergossen. Dabei tritt sofortige Auflösung ein. Chromatographiert wird die Lösung am Papier, wobei übereinstimmende Ergebnisse sowohl nach der aufsteigenden als auch nach der absteigenden Methode erhalten werden. Als Laufmittel dienen alkalische Mischungen nach Biberacher[22] und Thilo und Heinz[42]. Als Hauptprodukt der Hydrolyse entsteht immer Phosphit. Daneben trat noch ein kleiner Fleck in der Nähe der Laufgrenze auf, der nicht zugeordnet werden konnte. Vergleiche Abbildung 3.

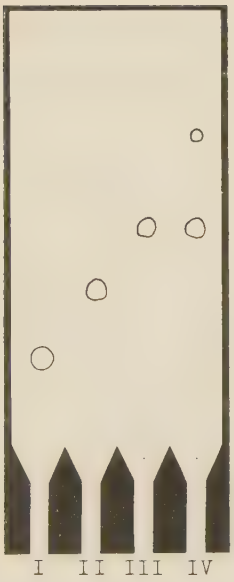


Abbildung 3

Chromatogramm des Hydrolysates mit 0,1 n HCl

Bahn I: $Na_4P_2O_7$
Bahn II: Na_2HPO_4
Bahn III: Na_2HPO_3
Bahn IV: Hydrolysat des Ammonolyseprodukts

Laufmittel: Alkalisch nach Biberacher
Aufsteigende Methode

Molekularspektroskopische Untersuchungen

Das Infrarotspektrum der aus $P(OC_6H_5)_3$ und NH_3 erhaltenen hornartigen Substanz ist recht wenig differenziert. Doch fallen drei Absorptionsbanden auf, von denen die eine zwischen 930 und 965 cm^{-1} liegt und ziemlich breit ist. Nach Steger[43] zeigt das IR-Spektrum des Phosphams ein gleiches Absorptionsgebiet von 200 bis 300 cm^{-1} Halbwertsbreite bei 950 cm^{-1}, dessen Breite als Ausdruck der polymeren Struktur dieser Verbindung gedeutet, und dessen Lage der Gruppierung P-NH-P zugeordnet werden kann. (Siehe Abbildung 4.)

Auffallend ist weiterhin eine Bande bei 722 cm^{-1}, die nach Holmsted und Larsson[44] der P-N Valenzschwingung entspricht.

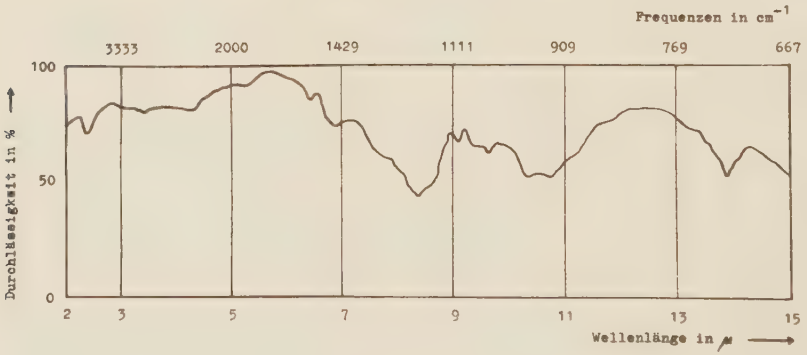
Tabelle 3

Vergleich der IR-Spektren des Phosphams und des Reaktionsproduktes aus $P(OC_6H_5)_3 + NH_3$. Frequenzen in cm^{-1}.

Phosphamnach[44]	$P(OC_6H_5)_3 + NH_3$	Zuordnungen
	1560	NH_2 Deformation
1250		P=N-P
950	930-965	P-NH-P
	722	P-N Valenz

Abbildung 4

IR-Spektrum[x] des Reaktionsproduktes aus $P(OC_6H_5)_3 + NH_3$



x) Frl. Hummel danken wir für die Anfertigung der IR-Spektren.

VII. Die Dünnschichtchromatographie von Phosphorsäureestern

Die Dünnschichtchromatographie an Kieselgelschichten nach Stahl[24] wurde in der vorliegenden Arbeit neben Papierchromatographie und Röntgenographie als analytisches Hilfsmittel verwendet.

Mit dem Gang der Arbeit mußten verschiedene Gruppen von organischen Phosphorverbindungen chromatographiert werden:

1. Tertiäre aliphatische und aromatische Ester
2. Ester von Amidophosphorsäuren
3. Ammoniumsalze von Dialkylphosphorsäuren

Es soll vorausgeschickt werden, daß die Methode der Dünnschichtchromatographie besonders für die unpolaren Phosphorverbindungen, also vor allem für Ester und Amidoester brauchbar ist. Für diese Gruppen bringt die Dünnschichtchromatographie entscheidende Vorteile mit sich, ja macht die chromatographische Erfassung mancher Verbindung überhaupt erst möglich.

Allgemeines

Im Gegensatz zur Papierchromatographie als einer Verteilungsmethode handelt es sich bei der Dünnschichtchromatographie um eine Adsorptionsmethode. Kennzeichnend ist das auf einer Glasplatte in dünner Schicht aufgetragene Material: Kieselgel, Aluminiumoxid, Cellulose usw.[x] Gegenüber der Papierchromatographie fällt besonders die starke Zeit- und Substanzersparnis ins Gewicht. Dadurch kann im Nanogrammbereich (10^{-9}g) gearbeitet werden und die Laufzeiten lassen sich auf 30 - 60 Minuten beschränken. Darüber hinaus sind die verwendeten Kieselgelschichten chemisch und thermisch sehr widerstandsfähig, was sowohl die Anwendung hoher Temperaturen als auch aggressiver Sprühmittel erlaubt, um die Stoffe nachzuweisen.

---

x) Grundausrüstung für die Dünnschichtchromatographie von der Firma Desaga, Heidelberg

Arbeitsweise

Chromatographiert wird auf Glasplatten von 20 x 20 und 10 x 20 cm mit Kieselgel-Schicht. Von den zu trennenden Gemischen werden 1 bis 5 prozentige Lösungen hergestellt und in Mengen zwischen 1 und 10 mm^3 an den 2 cm voneinander entfernten Startpunkten aufgetragen. Nachdem man in 10 oder 15 cm Entfernung von der Startlinie die Laufweite markiert hat, wird die Platte in die Trennkammer gestellt, deren Grund etwa 0,5 cm hoch mit dem Laufmittel gefüllt ist. Meist wird bei Kammersättigung unter Verwendung einer mit dem Laufmittel getränkten Leerplatte gearbeitet. Dies empfiehlt sich besonders bei höheren Tagestemperaturen, da hier die Verdunstung der Lösungsmittelkomponenten zu langen Laufzeiten führen kann.

Hat die Laufmittelfront die vorgegebene Laufgrenze erreicht, so wird die Platte aus der Kammer genommen und getrocknet. Dies geschieht meist an der Luft. Anschließend wird die Platte mit dem Sprühreagens besprüht, im Trockenschrank bei 80 - 100° getrocknet und dann mit einer kräftigen UV-Lampe bestrahlt. Zur Dokumentation werden die entwickelten Chromatogramme auf Pergaminpapier durchgezeichnet, sodaß die Glasplatten neu beschichtet werden können.

Laufmittel

Als Laufmittel werden Gemische von wasserfreien und frisch destillierten Flüssigkeiten angewendet, nämlich:

Laufmittel I: Hexan : Benzol : Methanol = 2 : 1 : 1
Laufmittel II: Benzol : Chloroform : Methanol = 2 : 1 : 1
Laufmittel III: Hexan : Benzol = 1 : 1
Laufmittel IV: Hexan : Chloroform = 1 : 1
Laufmittel V: Dimethylformamid : Äthanol = 2 : 1
Laufmittel VI: Methylenchlorid : Methanol = 1 : 1
Laufmittel VII: Benzol : Eisessig : Äthanol = 2 : 2 : 1
Laufmittel VIII: n-Butanol : Eisessig = 4 : 1

Die Angaben beziehen sich auf Volumenteile.

Sprühmittel

Zum Anfärben der Dünnschichtchromatogramme wird eine Lösung verwendet, die aus

200 ml	Wasser
3 g	Ammoniummolybdat
20 ml	Perchlorsäure 40 %
5 ml	konz. Salzsäure

besteht. Damit lassen sich alle untersuchten Verbindungen gut anfärben. Lediglich bei den sehr hydrolysebeständigen Trialkylphosphaten muß das Besprühen wiederholt werden.

Für die Ester der Thiophosphorsäure und der Selenophosphorsäure kann auch eine einprozentige Silbernitratlösung, die einige Tropfen konz. Schwefelsäure enthält, verwendet werden. Triphenylselenophosphat $SeP(OC_6H_5)_3$, Diamido-phenylthiophosphat $SP(NH_2)_2OC_6H_5$ und Monoamido-diphenylthiophosphat $SP(OC_6H_5)_2NH_2$ geben damit gleich einen dunkelbraunen Fleck, die Triphenyl- und Trialkylester der Monothiophosphorsäure $SP(OR)_3$ nach einigen Stunden eine hellbraune Färbung.

Durch Kombination beider Sprühmittel ist eine Unterscheidung zwischen Derivaten der Seleno- und Thiophosphorsäure einerseits und denen der Monophosphorsäure andererseits möglich. Dazu werden 2 gleiche Chromatogramme angefertigt, die dann mit den verschiedenen Sprühmitteln behandelt werden. Bei Verwendung beider Sprühmittel auf einer Platte muß darauf geachtet werden, daß sich beide Lösungen nicht vermischen können. Dazu wird beim Besprühen die Hälfte der Platte mit einem Stück Karton abgedeckt.

Die von Wade und Morgan[45] in der Papierchromatographie zur Anfärbung von Phosphatestern vorgeschlagene Methode wurde von uns nicht verwendet. Beim Besprühen mit Eisen(III)-chlorid und Sulfosalicylsäure bildet sich auf der Platte kaum eine Farbdifferenz aus.

Trennungen

1. Ester der Monophosphorsäure

Untersucht wurden die bei den Ammonolysen verwendeten tertiären aliphatischen und aromatischen Ester, nämlich Triäthyl-, Triisopropyl-, Tri-n-butyl- und Triphenylphosphat.

Der Nachweis tertiärer Ester der Monophosphorsäure in der Papierchromatographie scheiterte bisher am Versagen der Anfärbereaktion mit Molybdat. Neuerdings hat Heppler[37] Triäthylphosphat am Papier mit der Wade-Morgan Methode sichtbar machen können. Doch läuft dieser Ester mit den untersuchten Standardgemischen in Front.

Ähnlich verhalten sich die Trialkylester auch bei der Dünnschichtchromatographie. Sie werden von der Kieselgelschicht nur schlecht adsorbiert und laufen mit den untersuchten Laufmittelsystemen in Front. Eine Auftrennung in Abhängigkeit von der Länge der Alkylketten wurde nicht versucht. Diese Ester lassen sich aber am Dünnschichtchromatogramm mit dem beschriebenen Molybdat-Sprühreagens hydrolysieren und anfärben. Voraussetzung ist bei diesen sehr hydrolysebeständigen Verbindungen aber meist ein wiederholtes Besprühen der Platten, wobei diese dazwischen immer getrocknet werden. Nach jedem Trocknen ist die Bestrahlung mit einer kräftigen UV-Lampe unerläßlich.

Wesentlich leichter kann Triphenylphosphat sichtbar gemacht werden. Dieser Ester, der papierchromatographisch nicht erfaßt werden kann, läßt sich mit Molybdat-Sprühreagens gut anfärben.

In Tabelle 4 sind die Gemische von Estern zusammengestellt, die im Laufe dieser Untersuchung bearbeitet wurden.

Tabelle 4

Trennungen von Estern von Monophosphorsäuren. (Ph = C_6H_5)

Gemisch	Laufmittel	
$OP(OC_2H_5)_3$ - $OP(OPh)_3$	I	s.Abb. 5
$OP(OPh)_3$ - $SP(OPh)_3$ - $OP(OC_2H_5)_3$	I	
$OP(OPh)_3$ - $SeP(OPh)_3$	I	
$OP(OC_2H_5)_3$ - $OP(OC_2H_5)_2NH_2$	I	s.Abb. 6
$OP(OPh)_3$-$OPNH_2(OPh)_2$-$OP(NH_2)_2OPh$-$OP(NH_2)_3$	I	s.Abb. 7
$OP(OC_2H_5)_3$ - $P(OC_2H_5)_3$	II	

Abbildung 5

Dünnschichtchromatogramm eines Gemisches von Triäthyl- und Triphenylphosphat

Bahn I: $OP(OC_6H_5)_3$
Bahn II: $OP(OC_2H_5)_3$
Bahn III: Gemisch

Laufmittel I

2. Ester von Amidophosphorsäuren

Biberacher hat im Verlauf von Untersuchungen an anorganischen Phosphor-Stickstoff-Verbindungen Amido- und Imidophosphate erfolgreich papierchromatographisch getrennt[1d].

Diese Methode versagt jedoch, wenn man zu den Estern von Amidophosphorsäuren übergeht. In keinem Fall ließen sich bisher Alkylester von Amidophosphorsäuren chromatographieren.

Der Nachweis solcher Verbindungen gelingt ebenfalls gut mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie. So läßt sich z.B. der Amidophosphorsäure-diäthylester gut von anderen Estern abtrennen und mit Molybdat anfärben. Siehe Abbildung 6.

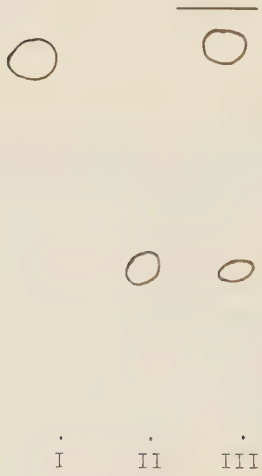


Abbildung 6

Dünnschichtchromatogramm von Triäthylphosphat und Amidophosphorsäure-diäthylester. Laufmittel I

Bahn I: $OP(OC_2H_5)_3$
Bahn II: $OP(OC_2H_5)_2NH_2$
Bahn III: Gemisch

In der aromatischen Reihe können einige Amidoester auch papierchromatographisch erfaßt werden. Während sich z.B. Diamidophenylphosphat $OP(NH_2)_2OC_6H_5$ mit Molybdat anfärben läßt, versagt diese Methode beim Monoamidophosphorsäure-diphenylester.

Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie können beide Verbindungen getrennt und mit dem Molybdatreagens angefärbt werden. Darüberhinaus gelingt die Auftrennung der Reihe $OP(OC_6H_5)_3$ - $OP(NH_2)(OC_6H_5)_2$ - $OP(NH_2)_2OC_6H_5$ - $OP(NH_2)_3$. Siehe Abbildung 7.

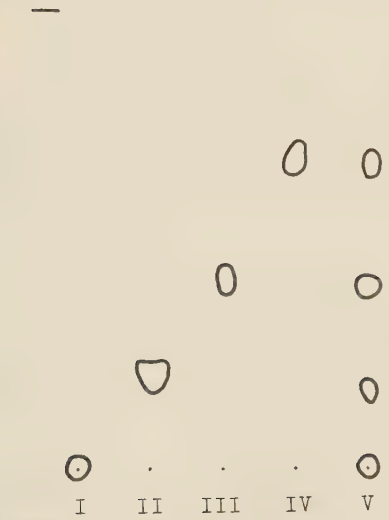


Abbildung 7

Dünnschichtchromatogramm
Laufmittel I

Bahn I: $OP(NH_2)_3$
Bahn II: $OP(NH_2)_2OC_6H_5$
Bahn III: $OP(NH_2)(OC_6H_5)_2$
Bahn IV: $OP(OC_6H_5)_3$
Bahn V: Gemisch

3. Ester der Monothiophosphorsäure

Die Ester der Monothiophosphorsäure verhalten sich ähnlich den entsprechenden Estern der Monophosphorsäure. Untersucht wurden der Triäthylester und der Triphenylester. Beide Ester lassen sich mit Molybdat-Sprühreagens anfärben und sowohl voneinander als auch von einer Reihe anderer Verbindungen trennen. Siehe Tabelle 4, Abbildung 8 und Tabelle 5.

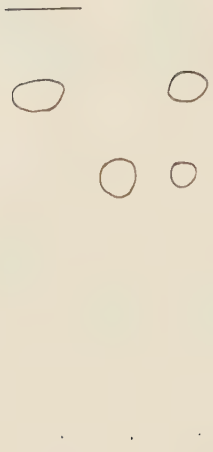


Abbildung 8

Dünnschichtchromatogramm von Triphenylphosphat und Triphenylthiophosphat.
Laufmittel I

Bahn I: $SP(OC_6H_5)_3$
Bahn II: $OP(OC_6H_5)_3$
Bahn III: Gemisch

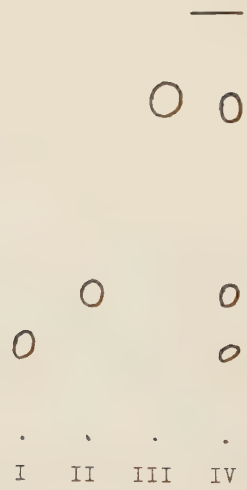


Abbildung 9

Dünnschichtchromatogramm.
Laufmittel I

Bahn I: $SP(NH_2)_2OC_6H_5$
Bahn II: $SP(NH_2)(OC_6H_5)_2$
Bahn III: $SP(OC_6H_5)_3$
Bahn IV: Gemisch

Das Gleiche gilt auch für die aromatischen Ester der Amidothiophosphorsäuren. So gelingt z.B. die Auftrennung der Reihe $SP(OC_6H_5)_3$ - $SP(NH_2)(OC_6H_5)_2$ - $SP(NH_2)_2OC_6H_5$. Siehe Abbildung 9.

Die Anfärbung der Thiophosphorsäureester mit Silbernitratlösung wurde bereits erwähnt.

4. Ester der Selenophosphorsäure

Untersucht wurde Triphenylselenophosphat $SeP(OC_6H_5)_3$. Mit dem Laufmittel I gelingen z.B. die Trennungen $SeP(OC_6H_5)_3$ - $OP(OC_6H_5)_3$ und $SeP(OC_6H_5)_3$ - $P(OC_6H_5)_3$. Zum Anfärben eignet sich sowohl Molybdat- als auch Silbernitratlösung.

5. Ester der phosphorigen Säure

Chromatographiert wurden Triäthyl-, Trimethyl- und Triphenylphosphit. Diese Ester können voneinander mit dem Laufmittel II getrennt werden. Der Phenylester läuft dabei in die Nähe der Frontgrenze, die Alkylester wandern nur wenig, werden aber aufgetrennt. Als weiteres Beispiel sei die Trennung Triphenylphosphit - Triphenylthiophosphat mit dem Laufmittel III angeführt. Bei der Anfärbung mit Molybdatreagens fällt auf, daß die Ester der phosphorigen Säure rasch charakteristische hellblaue Flecke geben. Überhaupt stellt die Farbe der Flecke eine Stoffeigenschaft dar, die bei entsprechender Einarbeitung zur Erkennung der Substanzen mit benutzt werden kann.

6. Ammoniumsalze von Dialkyl- und Diarylphosphorsäuren

Ammoniumsalze von Diäthyl-, Di-isopropyl-, Dibutyl- und Diphenylphosphorsäure bleiben bei Anwendung unpolarer organischer Laufmittelsysteme am Startpunkt. Sie lassen sich dadurch von anderen Stoffen abtrennen. Verwendet man dagegen polare Lösungsmittel oder Gemische, die Wasser enthalten, so beginnen auch diese Verbindungen zu laufen. So gelingt die

Auftrennung $OP(OC_6H_5)_3$ - $OP(OC_6H_5)_2ONH_4$ sowohl mit dem Laufmittel V als auch mit dem Laufmittel VII. Das Laufmittel V trennt auch $OP(OC_2H_5)_3$ - $OP(OC_2H_5)_2ONH_4$ und $OP(OC_6H_5)_2ONH_4$ - $OP(OC_2H_5)_2ONH_4$ auf.

Weitere Trennungen ergeben sich an Hand der in Tabelle 5 zusammengestellten R_f-Werte. Hingewiesen sei auch auf den Triäthylester der Triäthyltrimetaphosphimsäure, auf das Tricyclohexylphosphat und das Phosphornitrido-phosphoryl-pentaphenolat.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei Ausarbeitung geeigneter Laufmittelsysteme die Auftrennung einer Vielzahl organischer Phosphorsäurederivate möglich ist. Die Anfärbung mit herkömmlichen Sprühlösungen macht im allgemeinen keine Schwierigkeiten. Hingewiesen muß jedoch darauf werden, daß die R_f-Werte der Verbindungen etwas schwanken können. Die Dünnschichtchromatographie ergänzt aber die Papierchromatographie, die sich für organische Phosphorsäurederivate weniger eignet, sehr gut.

Tabelle 5

R_f-Werte organischer Phosphorsäurederivate

Verbindung	R_f-Wert x)	Laufmittel	Bemerkungen
$OP(OC_2H_5)_3$	0,94	I	
	0,94	V	
$OP(OC_4H_9)_3$	0,93	I	
$OP(OC_6H_{11})_3$	0,83	I	
$OP(OC_2H_5)_2NH_2$	0,40	I	
$OP(NH_2)_3$	0	I	
$OP(NH_2)_2OC_6H_5$	0,19	I	
$OP(NH_2)(OC_6H_5)_2$	0,40	I	

Verbindung	R_f-Wert [x]	Laufmittel	Bemerkungen
$OP(OC_6H_5)_3$	0,61	I	
	0,95	VI	
	0,94	V	
	0,85	VII	
$SP(OC_2H_5)_3$	0,50	I	
$SP(OC_6H_5)_3$	0,80	I	
	0,91	III	
$SP(NH_2)(OC_6H_5)_2$	0,36	I	
$SP(NH_2)_2OC_6H_5)$	0,21	I	
$SP(NH_2)_3$	0	I	
$SeP(OC_6H_5)_3$	0,86	II	
$P(OCH_3)_3$	0,15	II	
$P(OC_2H_5)_3$	0,67	II	
	0,42	I	
$P(OC_6H_5)_3$	0,81	II	
	0,77	III	
C_6H_5OH	0,44	III	Phenol gibt mit Molybdat braunen Fleck
	0,73	I	
$P_2NO(OC_6H_5)_5$	0,95	I	
$P_2S_5(OC_2H_5)_4$	0,87	II	
Triäthylester der Triäthyl-trimeta-phosphimsäure	0,80	II	
$OP(OC_2H_5)_2O^-$	0,59	VIII	Kation NH_4^+
	0,56	VI	
	0,45	V	
$OP(OC_4H_9)_2O^-$	0,64	VIII	Kation NH_4^+
$OP(OC_6H_5)_2O^-$	0,76	VI	Kation NH_4^+
	0,81	V	
$OP(OC_6H_{11})_2O^-$	0,46	I	Kation NH_4^+
$SP(OCH_3)_2O^-$	0,41	VIII	Kation NH_4^+

[x] Die R_f-Werte können in gewissen Grenzen schwanken

C. Experimenteller Teil

I. Die Ausführung der Umsetzung von Phosphorsäureestern mit flüssigem Ammoniak

Bei der großen Beständigkeit von Phosphorsäureestern gegen solvolytische Agenzien, erscheint für die Ammonolyse nur die Umsetzung mit flüssigem Ammoniak bei längeren Reaktionszeiten bzw. erhöhter Temperatur sinnvoll. Wie Vorversuche mit Triäthylphosphat ergaben, erhält man nach 24-stündiger Einwirkung von Ammoniak bei Raumtemperatur noch keine chromatographisch nachweisbaren Reaktionsprodukte. Aus diesem Grunde werden alle Ammonolysen in Einschlußrohren vorgenommen. Diese gestatten auf einfache Weise den Ausschluß von Feuchtigkeit, die Anwendung höherer Temperaturen und das Durchmischen in einer Schüttelmaschine auch bei relativ langen Reaktionszeiten.

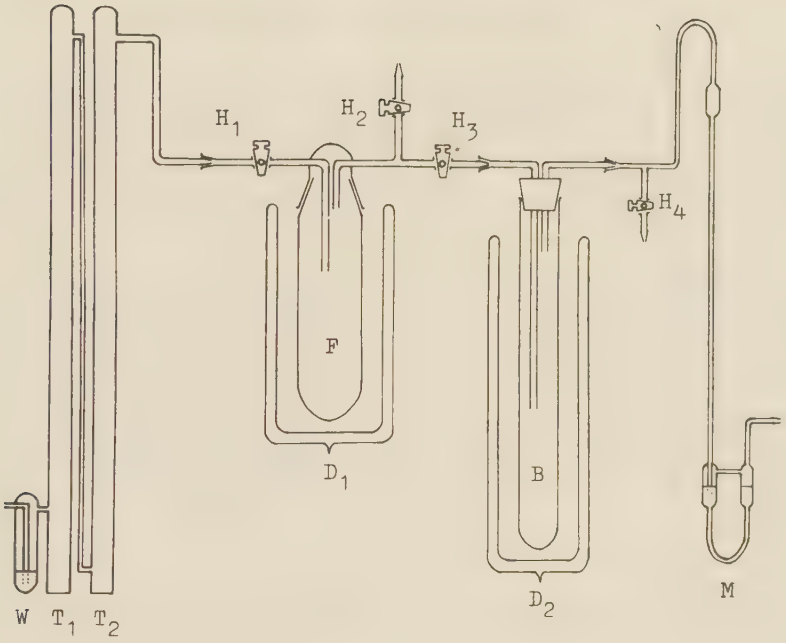
1. Zur Füllung der Bombenrohre.

Für die Kondensation von Ammoniak in die Bombenrohre wird die in Abbildung 10 beschriebene Apparatur verwendet. Sie besteht aus zwei Trockentürmen, einer kühlbaren Falle sowie einer Vorrichtung zum Ansetzen von Bombenrohren. Den Zutritt von Luft verhindert ein Manometer.

Die frisch destillierten oder umkristallisierten und getrockneten Ausgangsverbindungen werden in die Rohre eingefüllt, ohne dabei die Wand des oberen Rohrteils zu benetzen. Meistens werden für eine Umsetzung 5 bis 10 g Ester eingewogen. Doch genügt bei den quantitativ durch Ammoniak spaltbaren Estern der Diphosphorsäure schon 0,5 bis 1 g Substanz. Das benötigte Ammoniak wird einer Stahlbombe entnommen und in langsamem Strom durch die mit Paraffinöl gefüllte Waschflasche W und zwei, mit festem KOH gefüllte, etwa 80 cm

Abbildung 10

Apparatur zur Füllung der Bombenrohre mit Ammoniak



hohe Trockentürme T_1 und T_2 geleitet. Der so vorgetrocknete Ammoniak wird in der Falle F kondensiert. Diese enthält kleine Stücke Natriummetall, die sich im Ammoniak lösen und letzte Wasserspuren binden. Als Kältebad dient ein Gemisch von festem Kohlendioxid und Trichloräthylen.

Wenn die Falle F eine genügende Menge Ammoniak enthält und das Natrium mit blauer Farbe in Lösung gegangen ist, wird der Ammoniakstrom abgestellt und die Hähne H_1 und H_2 werden geschlossen. Zur vollständigen Trocknung bleibt die blaue Lösung 1 bis 2 Stunden stehen. Danach wird bei geschlossenem Hahn H_3 der rechts davon liegende Teil der Apparatur einschließlich des angesetzten Bombenrohres B über den Hahn H_4

evakuiert. Nach Entfernen des Kühlgefäßes D_1 wird dann H_3 vorsichtig geöffnet und das Rohr B langsam mit trockenem Ammoniak gefüllt. Schließlich wird noch einige Zeit mit trockenem Ammoniak durchgespült. Am Ende wird dann das Kühlgefäß D_2 am Bombenrohr angebracht und der Ammoniak von F einkondensiert.

Die Menge an einkondensiertem Ammoniak beträgt durchschnittlich 50 ccm = 35 g NH_3. Die Bombenrohre sind dann im zugeschmolzenen Zustand etwa zur Hälfte gefüllt. Dadurch wird erreicht, daß selbst bei höheren Reaktionstemperaturen immer genügend Ammoniak in flüssiger Phase vorhanden ist.

Um das gefüllte Bombenrohr der Apparatur zu entnehmen, wird zuerst das Dewargefäß D_2 entfernt. Sobald sich Druckausgleich mit der Umgebung eingestellt hat und Ammoniak über das Manometer M zu entweichen beginnt, wird das Bombenrohr rasch entfernt, mit einem Trockenrohr verschlossen und zugeschmolzen. Unter Kühlung wird der Rohrinhalt einige Male umgeschüttelt und anschließend in ein eisernes Schutzrohr eingesetzt.

2. Zur Umsetzung des Bombeninhalts

Die Reaktion zwischen Phosphorsäureestern und flüssigem Ammoniak wird meist bei Raumtemperatur durchgeführt. So weit möglich, wird dabei mit der Maschine geschüttelt. Dies ist besonders wichtig bei kristallinen Ausgangsverbindungen, um eine ungehinderte Umsetzung zu erreichen.

Die Reaktionszeit beträgt im Durchschnitt 4 Wochen. Um auch bei den schwer spaltbaren tertiären Estern der Monophosphorsäure höhere Ausbeuten zu erhalten, wird bei diesen Verbindungen die Zeit auf das zwei- bis dreifache verlängert. Anderseits kann die Umsetzung auch wesentlich abgekürzt werden, z.B. bei den aromatischen Estern. Bei dem Äthylester der Diphosphorsäure genügen schon einige Tage, da die Spaltung schon beim Einkondensieren des Ammoniaks beginnt, kenntlich an der Ausscheidung von weißen Reaktionsprodukten aus dem farblosen Ester. Eine weitere Verkürzung der Reaktionszeiten

ergibt sich durch Anwendung höherer Temperaturen. So werden einige gut in Ammoniak lösliche Ester, bei denen ein Schütteln nicht notwendig ist, im Bombenofen bei 60° umgesetzt.

3. Zur Trennung der Reaktionsprodukte

Zum Öffnen der Bombenrohre werden diese mit ihren eisernen Schutzrohren in ein Dewargefäß gestellt und etwa 30 Minuten mit einer Kältemischung aus Trichloräthylen und Trockeneis gekühlt. Darauf werden die Glasrohre entnommen und noch einige Zeit weiter abgekühlt. Anschließend können die Rohre gefahrlos geöffnet werden.

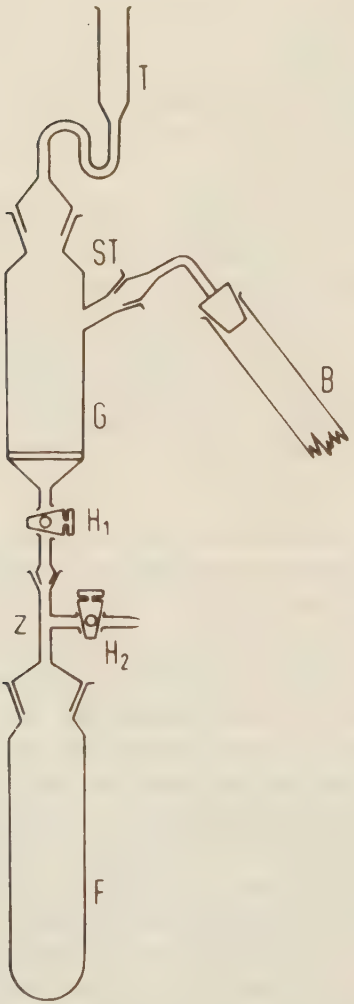
Die weitere Aufarbeitung und Trennung erfolgt je nach Beschaffenheit des Bombeninhalts. Sind Ausgangs- und Reaktionsprodukte im Ammoniak klar gelöst, so wird das geöffnete Rohr an die Apparatur der Abbildung 10 angeschlossen. Bei geschlossenen Hähnen H_3 und H_4 kann der Ammoniak über das Manometer M langsam abdestillieren. Durch gelegentliches Kühlen mit dem Kühlgefäß D_2 wird zu heftiges Sieden vermieden. Bei diesem Arbeitsgang wird der links von H_3 gelegene Teil der Apparatur nicht benützt.

Befindet sich dagegen nach dem Öffnen des Glasrohres ein Bodenkörper im Ammoniak, so wird dieser von der überstehenden Lösung abgetrennt und gesondert untersucht.

Die Trennung geschieht bei Gemischen, die nicht feuchtigkeitsempfindlich sind, durch rasches Abdekantieren des Ammoniaks aus dem gut gekühlten Bombenrohr in eine vorgekühlte Falle F. Diese wird dann sofort an die in Abbildung 10 beschriebene Apparatur angesetzt und bei geschlossenen Hähnen H_1 und H_3 über den mit einem Trockenrohr versehenen Hahn H_2 vorsichtig abdestilliert. Um den im Bombenrohr zurückbleibenden Bodenkörper vom restlichen Ammoniak zu befreien, kann das Glasrohr B ebenfalls an die Apparatur angesetzt werden. Bei geschlossenen Hähnen H_3 und H_4 destilliert das Ammoniak über das Manometer M ab. Die letzten Ammoniakreste können durch Anlegen eines Wasserstrahlvakuums an den rechts von H_1

Abbildung 11

Apparatur zum Abtrennen von Niederschlägen



gelegenen Teil der Apparatur entfernt werden.

Handelt es sich dagegen um feuchtigkeitsempfindliche Umsetzungsgemische, so wird der Bodenkörper zweckmäßig durch Abfiltrieren abgetrennt. Dafür eignet sich die in Abbildung 11 beschriebene Apparatur. Sie besteht aus einer Glasfritte G, die einen seitlichen Einfüllstutzen ST mit Schliff enthält und die oben mit einem Trockenrohr T verschlossen werden kann. Unterhalb der Fritte ist ein Hahn H_1 und die Falle F angebracht. Zwischen H_1 und F befindet sich noch ein Zwischenstück Z, das die Evakuierung des unterhalb von H_1 gelegenen Teiles der Apparatur über den Hahn H_2 erlaubt.

Zum Abfiltrieren wird bei geschlossenem Hahn H_1 die Falle F über den Hahn H_2 evakuiert und dieser dann geschlossen. Anschließend wird ein Dewargefäß angebracht und F mit einem Gemisch aus Trichloräthylen und Trockeneis stark abgekühlt. Das ebenfalls gut

gekühlte Bombenrohr B wird mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der ein abgewinkeltes Glasrohr mit angesetztem Schliff enthält. Über diesen Schliff wird das Rohr B am Einfüllstutzen ST angesetzt. Durch Drehen des Rohres wird dessen Inhalt auf die Fritte gebracht. Der Ammoniak wird anschließend nach Öffnen des Hahnes H_1 in die gekühlte Falle F eingesaugt. Aus dieser kann dann das Ammoniak mit Hilfe der Apparatur 10 wie oben beschrieben abdestilliert werden.

Die so gewonnenen Reaktionsprodukte sind trocken und färben sich nur bei den Arylestern nach längerem Stehen dunkel durch abgeschiedenes Phenol.

II. Die Umsetzung von Alkylestern der Monophosphorsäure mit flüssigem Ammoniak

1. Triäthylphosphat

10 g frisch destilliertes Triäthylphosphat werden in ein Bombenrohr eingefüllt, ohne dabei die Wand zu benetzen. Anschließend wird Ammoniak einkondensiert, bis das Volumen etwa das drei- bis vierfache des Esters beträgt. Das Glasrohr wird verschmolzen, in ein eisernes Schutzrohr eingesetzt und 4 Wochen bei Raumtemperatur maschinell geschüttelt.

Beim Einkondensieren des Ammoniaks erstarrt das Triäthylphosphat bei der Temperatur des Kältebades. Beim Umschütteln der verschmolzenen Bombe beginnt es sich bei steigender Temperatur im Ammoniak zu lösen. Die Reaktion kommt jedoch nur langsam in Gang. Eine nach 12 Stunden entnommene Probe ergab noch keine chromatographisch nachweisbare Veränderung des Triäthylesters.

Nach vierwöchiger Umsetzung ist der Bombeninhalt farblos. Feste Bestandteile sind nicht zu erkennen. Das Bombenrohr wird abgekühlt, geöffnet und der Ammoniak wie auf Seite 63 beschrieben vorsichtig abdestilliert. Die letzten Ammoniakreste werden durch Anlegen eines Wasserstrahlvakuums entfernt. Die zurückbleibende helle Flüssigkeit beginnt beim Stehen über Nacht

weiße Kristallblättchen abzuscheiden. Die Kristallisation wird durch Kühlung auf 0° noch verstärkt.

Die Abtrennung des abgeschiedenen Ammoniumsalzes der Diäthylphosphorsäure vom unveränderten Triäthylphosphat geschieht in einfacher Weise durch Absaugen unter Feuchtigkeitsausschluß. Die Kristallblättchen werden auf der Fritte durch Waschen mit trockenem Chloroform oder Hexan vom anhaftenden Triäthylester befreit und die Lösungsmittelreste im Vakuumexsiccator entfernt. Die schwach hygroskopischen Kristalle sind chromatographisch einheitlich und schmelzen bei 176°. Erhalten wurden 1,7 g. Die Umkristallisation der Verbindung gelingt in schlechter Ausbeute aus n-Butanol.

Analyse

94,9 mg ergaben 1167 mg Ammonium-molybdophosphat: 17,64 % P
104,9 mg verbrauchten 6,29 ml 0,1 n HCl: 8,41 % N
3,039 mg ergaben 3,132 mg CO_2: 28,12 % C
3,039 mg ergaben 2,310 mg H_2O: 8,50 % H

$OP(OC_2H_5)_2ONH_4$ Formelgewicht 171,13

Berechnet:	Gefunden:
18,10 % P	17,64 % P
8,18 % N	8,41 % N
28,08 % C	28,12 % C
8,23 % H	8,50 % H

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von P : N : C : H = 1 : 1,05 : 4,11 : 14,81 anstatt von 1 : 1 : 4 : 14

Darstellung des Bariumsalzes der Diäthylphosphorsäure.

200 bis 300 mg Ammoniumdiäthylphosphat werden in ein kleines Schliffkölbchen eingewogen und in etwa 3 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung tropft man aus einer Bürette die stöchiometrische Menge einer 0,1 n Bariumhydroxidlösung, wobei man zweckmäßig unter Luftausschluß arbeitet. Die Lösung wird noch

5 Minuten am Wasserbad erwärmt und anschließend das Wasser im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuumexsiccator über P_4O_{10} getrocknet.

2. Tri-isopropylphosphat

10 g frisch destilliertes Tri-isopropylphosphat werden mit flüssigem Ammoniak eine Woche lang im Einschlußrohr bei 60° im Bombenofen umgesetzt. Der Ester löst sich gut im Ammoniak. Nach der Umsetzung ist der Bombeninhalt farblos und homogen. Erst nach dem vorsichtigen Abdampfen des Ammoniaks aus dem Glasrohr unter Kühlung zur Vermeidung von Siedeverzügen, beginnt aus dem unveränderten Ester das Ammoniumsalz der Diisopropylphosphorsäure in Form von weißen glänzenden Kristallblättchen auszufallen. Diese Kristalle gleichen in ihrem Aussehen denen der Äthylverbindung. Durch Kühlung wird die Fällung vervollständigt.

Die Kristalle werden vom nicht veränderten Ester unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt. Das Waschen mit trockenem Cyclohexan befreit die Kristallblättchen von anhaftendem Triisopropylphosphat. Aus der Waschflüssigkeit scheiden sich nach zweiwöchigem Stehen nochmals geringe Mengen von langen, spießförmigen Blättchen ab, deren Schmelzpunkt der Hauptfraktion entspricht.

Die isolierten Kristalle werden in der Trockenpistole getrocknet. Als Heizbad dient Chloroform. Die Ausbeute beträgt 1,8 g = 20 % der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 163°.

Analyse

65,7 mg ergaben 748,3 mg Ammonium-molybdophosphat: 16,34 % P
124,6 mg verbrauchten 6,23 ml 0,1 n HCl: 7,01 % N
4,747 mg ergaben 6,355 mg CO_2: 36,53 % C
4,747 mg ergaben 3,750 mg H_2O: 8,84 % H

$OP(OC_3H_7)_2ONH_4$ Formelgewicht 199,18

Berechnet:	Gefunden:
15,55 % P	16,34 % P
7,00 % N	7,01 % N
36,18 % C	36,53 % C
9,10 % H	8,84 % H

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von P : N : C : H = 1 : 0,95 : 5,76 : 16,6 anstatt von 1 : 1 : 6 : 18

3. Tributylphosphat

10 g Tributylphosphat werden in ein Bombenrohr eingefüllt und Ammoniak einkondensiert. Nach Verschmelzen des Glasrohres löst sich der Ester beim Umschütteln bei steigender Temperatur im Ammoniak. Zur Beschleunigung der Reaktion wird das mit einer Schutzhülle versehene Bombenrohr 2 Wochen lang im Bombenofen auf 60° erhitzt. Das Bombenrohr wird dabei gelegentlich umgeschüttelt.

Nach der Umsetzung wird das auf -50° abgekühlte Rohr geöffnet und an die Apparatur der Abbildung 10 angesetzt. Dann wird der Ammoniak abdestilliert, wobei durch vorsichtiges Kühlen Siedeverzüge vermieden werden. Schließlich werden die letzten Ammoniakreste im Wasserstrahlvakuum entfernt.

Die zurückbleibende farblose Flüssigkeit besteht aus nicht verändertem Ester. Beim Stehen über Nacht kristallisieren dünne weiße Blättchen aus, die aus dem Ammoniumsalz der Dibutylphosphorsäure bestehen. Sie werden unter Luftabschluß abgesaugt und mit Cyclohexan gewaschen. Die trockenen Kristalle schmelzen bei 136°. Die Ausbeute beträgt 1,6 g.

Analyse

98,1 mg ergaben 895,85 mg Ammonium-molybdophosphat: 13,10 % P
107,0 mg verbrauchten 4,48 ml 0,1 n HCl: 5,87 % N
5,122 mg ergaben 8,000 mg CO_2: 42,63 % C
5,122 mg ergaben 4,360 mg H_2O: 9,53 % H

$OP(OC_4H_9)_2ONH_4$ Formelgewicht 227,23

Berechnet:	Gefunden:
13,63 % P	13,10 % P
6,16 % N	5,87 % N
42,28 % C	42,63 % C
9,75 % H	9,53 % H

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von P : N : C : H = 1 : 1 : 8,39 : 22,3 anstatt von 1 : 1 : 8 : 22

III. Die Umsetzung von Tri-cyclohexylphosphat mit flüssigem Ammoniak

1. Die Darstellung von Tricyclohexylphosphat

Tricyclohexylphosphat wird durch Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit Cyclohexanol unter Zusatz von Pyridin dargestellt. Dazu werden in einem 1 l Dreihalskolben mit mechanischem Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter 150 g (1,5 Mol) trockenes Cyclohexanol in 100 ml absolutem Benzol gelöst, mit 128 g (1,6 Mol) Pyridin versetzt und gut durchgerührt. Unter Rühren werden im Verlauf von 80 Minuten 76 g (0,5 Mol) Phosphoroxychlorid, gelöst in 50 ml absolutem Benzol, zugetropft. Dabei erfolgt die Reaktion unter starker Selbsterwärmung. Nach kurzer Zeit scheiden sich Kristalle von Pyridinhydrochlorid aus. Es wird noch 90 Minuten weitergerührt und dann über Nacht stehen gelassen.

Der kristalline Niederschlag von Pyridin-hydrochlorid wird abgesaugt, das Filtrat zweimal mit je 45 ml 2 n Salzsäure, zweimal mit je 20 ml fünfprozentiger Natriumbikarbonatlösung und schließlich noch dreimal mit je 15 ml Wasser durchgeschüttelt. Die benzolische Lösung wird dann über Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach dem Trocknen wird das Benzol im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Es bleiben 147 g einer gelatinösen Masse zurück. (85 % der Theorie). Beim Destillieren im Hochvakuum beginnt

das Rohprodukt bei etwa 200° sich stürmisch zu zersetzen. Dabei wird Cyclohexen abgespalten. Löst man das Rohprodukt in Hexan, so scheiden sich beim Abkühlen weiße Kristalle von Tricyclohexylphosphat aus, die bei 68° schmelzen.

2. Die Ammonolyse von Tricyclohexylphosphat

15 g Tricyclohexylphosphat werden in ein Bombenrohr eingewogen und dann flüssiges Ammoniak einkondensiert. Das verschmolzene Rohr wird 8 Wochen bei Raumtemperatur geschüttelt.

Nach dieser Zeit hat sich ein gelblicher, fester Bodenkörper im Bombenrohr abgesetzt. Von diesem wird das überstehende Ammoniak abgetrennt und gesondert verdampft. Dabei wird eine geringe Menge eines dunkelbraunen Öles erhalten, aus dem sich bei längerem Stehen geringe Mengen von Ammonium-dicyclohexylphosphat abzuscheiden beginnen.

Die Hauptmenge des Umsetzungsproduktes befindet sich aber im abgetrennten Bodenkörper. Dieser wird im Vakuum von anhaftendem Ammoniak befreit. Die so erhaltene hellbraune, nach Cyclohexanol riechende Masse wird mit trockenem Hexan mehrmals digeriert, wobei das Lösungsmittel immer erneuert wird. Die vereinten Hexanauszüge werden schließlich im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die zurückbleibenden gelblichen Kristalle schmelzen bei 51°. Sie werden zweimal aus Hexan umkristallisiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 67° steigt. Die Kristalle bestehen aus unverändertem Tricyclohexylphosphat.

Analyse

256,7 mg ergaben 1526,0 mg Ammonium-molybdophosphat: 8,53 % P
5,119 mg ergaben 11,835 mg CO_2: 63,10 % C
5,119 mg ergaben 4,310 mg H_2O: 9,42 % H

$OP(OC_6H_{11})_3$ Formelgewicht 344,42

Berechnet:	Gefunden:
8,99 % P	8,53 % P
62,77 % C	63,10 % C
9,65 % H	9,42 % H

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von P : C : H = 1 : 19 : 33,8 anstatt von 1 : 18 : 33

Die hexanunlöslichen Anteile des Bodenkörpers werden auf einer Fritte gesammelt und dann im Vakuum vom anhaftenden Hexan befreit. Es handelt sich dabei um weiße, leicht hygroskopische Kristalle von Ammonium-dicyclohexylphosphat. Die chromatographisch einheitliche Verbindung schmilzt bei 202°.

Analyse

101,8 mg ergaben 755,8 mg Ammonium-molybdophosphat: 10,65 % P
413,4 mg verbrauchten 13,28 ml 0,1 n HCl: 4,50 % N
5,207 mg ergaben 9,270 mg CO_2: 48,58 % C
5,207 mg ergaben 3,930 mg H_2O: 8,45 % H

$OP(OC_6H_{11})_2ONH_4$ Formelgewicht 279,31

Berechnet:	Gefunden:
11,09 % P	10,65 % P
5,01 % N	4,50 % N
51,59 % C	48,58 % C
9,38 % H	8,45 % H

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von P : N : C : H = 1 : 0,93 : 11,77 : 24,5 anstatt von 1 : 1 : 12 : 26

IV. Die Umsetzung von Triarylestern der Monophosphorsäure mit flüssigem Ammoniak

1. Tri henylphosphat

Der Triphenylester der Monophosphorsäure wird in Ansätzen von je 5 g mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur etwa 4 Wochen lang unter Schütteln im Einschlußrohr umgesetzt.

Der Inhalt der Bombe ist nach der Umsetzung homogen, Ausgangs- und Reaktionsprodukte sind im Ammoniak mit bräunlicher Farbe gelöst. Kühlt man das Bombenrohr ab, so beginnt ein weißer kristalliner Niederschlag auszufallen. Dieser verstärkt sich noch bis zum Öffnen des Glasrohres und setzt sich am Boden ab. Von diesem Bodenkörper wird der überstehende Ammoniak wie auf Seite 63 beschrieben abgetrennt. Das Filtrat wird anschließend gesondert eingedampft.

Der abgetrennte Bodenkörper besteht aus einem Gemisch von weißen Kristallen, die sich beim Stehen nicht verfärben. Sie werden im Vakuumexsiccator von letzten Ammoniakresten befreit und bestehen zum Großteil aus Phosphoryltriamid und Diamidophenylphosphat neben wenig unverändertem Triphenylphosphat. Phenol ist dagegen nicht beigemengt.

Im Gegensatz dazu ist der kristalline Rückstand aus dem Filtrat des Bodenkörpers bräunlich gefärbt. Die Färbung vertieft sich noch beim Stehen. Dieser Anteil enthält das gesamte, während der Umsetzung entstandene Phenol, die Hauptmenge des nicht veränderten Triphenylphosphats und nur geringe Anteile an Phosphoryltriamid und Diamidophenylphosphat.

Zur Abtrennung des Phosphoryltriamids aus dem Kristallgemisch des Bodenkörpers wird dieser mit 10 ml Eiswasser geschüttelt. Das Filtrat wird anschließend rasch im Ölpumpenvakuum bei 50° Badtemperatur eingedampft. Die erhaltenen weißen Kristalle werden aus absolutem Methanol umkristallisiert.

Der Rückstand aus dem Filtrat des Bodenkörpers wird mit absolutem Benzol behandelt. Dabei löst sich das Phenol und der

beigemischte Triphenylester auf. Der vom Benzol befreite Rückstand wird dann mit Eiswasser extrahiert und das Filtrat im Ölpumpenvakuum bei 50° Badtemperatur eingedampft. Das getrocknete Rohprodukt liefert nach dem Umkristallisieren aus trockenem Methanol Phosphoryltriamid. Enthält das Rohprodukt noch größere Anteile von Amidophenylestern, so empfiehlt es sich, es vor dem Umkristallisieren zweimal mit absolutem Äthanol auszuschütteln.

Aus 5 g Ausgangsester sind auf diese Weise etwa 200 bis 250 mg Phosphoryltriamid erhalten worden, da wegen des umständlichen Trennungsganges Phosphoryltriamid verloren geht.

Analyse

61,30 mg ergaben 1363,0 mg Ammonium-molybdophosphat: 31,89 % P
43,27 mg verbrauchten 13,60 ml 0,1 n HCl: 44,05 % N

$OP(NH_2)_3$ Formelgewicht 95,04

Berechnet:	Gefunden:
32,60 % P	31,89 % P
44,21 % N	44,05 % N

P : N = 1 : 3,05

2. Trikresylphosphat

Bei der Umsetzung von Tri-p-kresylphosphat mit flüssigem Ammoniak wird analog dem Triphenylphosphat verfahren. 5 g Ester ergeben nach 20-tägiger Umsetzung bei Raumtemperatur 150 mg Phosphoryltriamid.

Analyse

42,40 mg ergaben 954,7 mg Ammonium-molybdophosphat: 32,30 % P
32,74 mg verbrauchten 7,47 ml 0,1 n HCl: 44,11 % N

$OP(NH_2)_3$ Formelgewicht 95,04

Berechnet:	Gefunden:
32,60 % P	32,30 % P
44,21 % N	44,11 % N

P : N = 1 : 3,02

V. Die Umsetzung von Amidoarylestern der Monophosphorsäure mit flüssigem Ammoniak

1. Diamidophenylphosphat

10 g Diamidophenylphosphat $OP(NH_2)_2OC_6H_5$ werden mit flüssigem Ammoniak im Einschlußrohr bei Raumtemperatur etwa 4 Wochen lang umgesetzt. Dabei wird mit der Maschine geschüttelt. Schon beim Einkondensieren des Ammoniaks beginnt sich ein Teil des Esters aufzulösen.

Nach der Umsetzung wird das Bombenrohr im Kältebad Trichloräthylen-Trockeneis abgekühlt und dem eisernen Schutzrohr entnommen. Beim weiteren Abkühlen beginnen weiße Kristalle aus dem Ammoniak auszukristallisieren. Diese werden nach der auf Seite 63 gegebenen Vorschrift abgetrennt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei dem aus dem abfiltrierten Ammoniak erhaltenen Rückstand.

Die beiden Fraktionen enthalten Phosphoryltriamid neben unverändertem Diamidoester, wobei ersteres jedoch in der ersten Fraktion angereichert ist. Zur Abtrennung des Phosphoryltriamids wird das Kristallgemisch 3 bis 4 mal mit einigen ml absolutem Äthanol bei 50° digeriert. Dabei löst sich vornehmlich der Diamidophenylester auf. Der Rückstand, in dem Phosphoryltriamid angereichert ist, wird anschließend mit 10 ml Eiswasser geschüttelt. Das Filtrat wird sofort im Ölpumpenvakuum bei 50° Badtemperatur eingedampft und das zurückbleibende Rohprodukt im Vakuumexsiccator getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Methanol ist das isolierte

Phosphoryltriamid chromatographisch einheitlich.

Analyse

34,40 mg ergaben 764,9 mg Ammonium-molybdophosphat: 31,79 % P
39,70 mg verbrauchten 12,41 ml 0,1 n HCl: 43,78 % N

$OP(NH_2)_3$ Formelgewicht 95,04

Berechnet:	Gefunden:
32,60 % P	31,79 % P
44,21 % N	43,78 % N

P : N = 1 : 3,03

2. Monoamidodiphenylphosphat

5 g Monoamidodiphenylphosphat $OP(NH_2)(OC_6H_5)_2$ werden im Einschlußrohr mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur 3 Wochen lang umgesetzt. Danach wird das abgekühlte Bombenrohr geöffnet und mit Hilfe der Apparatur der Abbildung 10 das Ammoniak abdestilliert.

Das zurückbleibende Kristallgemisch wird zuerst 3 bis 4 mal mit absolutem Äthanol geschüttelt, wobei jedesmal abdekantiert wird. Der Rückstand wird anschließend mit 10 ml Eiswasser digeriert und das Filtrat sofort im Ölpumpenvakuum eingedampft. Die Badtemperatur wird dabei auf 50° gehalten. Das trockene Rohprodukt wird dann aus absolutem Methanol umkristallisiert, wobei reines Phosphoryltriamid erhalten wird.

Analyse

30,82 mg ergaben 684,6 mg Ammonium-molybdophosphat: 31,87 % P
32,18 mg verbrauchten 10,09 ml 0,1 n HCl: 43,92 % N

$OP(NH_2)_3$ Formelgewicht 95,04

Berechnet:	Gefunden:	
32,60 % P	31,87 % P	
44,21 % N	43,92 % N	P : N = 1 : 3,04

VI. Die Umsetzung von Alkylestern der Monothiophosphorsäure mit flüssigem Ammoniak

1. Trimethylthiophosphat

5 g frisch destilliertes Trimethylthiophosphat $SP(OCH_3)_3$ werden im Einschlußrohr mit flüssigem Ammoniak eingeschmolzen und bei Raumtemperatur 6 Wochen lang geschüttelt.

Nach der Umsetzung ist der Bombeninhalt klar. Ein Bodenkörper ist nicht vorhanden. Nach vorsichtigem Abdestillieren des Ammoniaks unter gelegentlicher Kühlung zur Vermeidung von Siedeverzügen, bleiben im Bombenrohr weiße Kristalle zurück, die mit wenig flüssigem Trimethylthiophosphat vermischt sind.

Dieser Rückstand, der zum größten Teil aus dem Ammoniumsalz der Dimethylthiophosphorsäure besteht, wird zur Trennung von nicht umgesetzten Methylester mit kaltem absolutem Chloroform behandelt. Darin ist das Ammoniumsalz schwer löslich, während das Trimethylthiophosphat sehr leicht in Lösung geht. Eine geringe Menge des Ammoniumsalzes löst sich im Chloroform. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert es nicht mehr aus, sondern bleibt als zähes Öl zurück.

Der im Chloroform unlösliche Anteil wird im Vakuumexsiccator getrocknet und besteht aus feinen weißen Blättchen des Ammonium-dimethylthiophosphats. Das Salz schmilzt bei 134°.

Analyse

124,7 mg ergaben 1673 mg Ammonium-molybdophosphat: 19,24 % P
113,4 mg verbrauchten 7,21 ml 0,1 n HCl: 8,91 % N
183,2 mg ergaben 252,1 mg $BaSO_4$: 18,90 % S
4,589 mg ergaben 2,520 mg CO_2: 14,98 % C
4,589 mg ergaben 2,510 mg H_2O: 6,12 % H

$SP(OCH_3)_2ONH_4$ Formelgewicht 159,13

Berechnet:	Gefunden:
19,47 % P	19,24 % P
8,80 % N	8,91 % N
20,15 % S	18,90 % S
15,10 % C	14,98 % C
6,33 % H	6,12 % H

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von P : N : S : C : H = 1 : 1,02 : 0,95 : 2 : 9,77 anstatt von 1 : 1 : 1 : 2 : 10

2. Triäthylthiophosphat

10 g frisch destilliertes Triäthylthiophosphat $SP(OC_2H_5)_3$ werden in ein Bombenrohr eingefüllt. Anschließend wird Ammoniak einkondensiert. Beim Abkühlen erstarrt der Ester dunkelgelb. An der Grenzfläche zum Ammoniak entsteht eine Trübung.

Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 6 Wochen geschüttelt. Nach dieser Zeit ist der Bombeninhalt farblos. Ein fester Anteil ist ursprünglich nicht vorhanden. Erst beim Einstellen des Rohres in das Kältebad beginnen sich allmählich kleine weiße Nadeln aus der ammoniakalischen Lösung auszuscheiden. Der überstehende Ammoniak wird abdekantiert und gesondert verdampft. Siehe Seite 63.

Die nach dem Abdekantieren des Ammoniaks im Rohr zurückbleibenden Kristalle lösen sich nach dem vollständigen Entfernen des noch vorhandenen Ammoniaks im unveränderten Triäthylthiophosphat auf, sobald das Gemisch Raumtemperatur angenommen hat. Beim Stehen über Nacht fallen die Kristalle aber wieder aus. Sie sind löslich in Chloroform, Wasser und Äthanol, unlöslich in Äther. Nach dem Abfiltrieren werden sie mit Äther gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 140°.

Aus dem abdekantierten Ammoniak bleibt beim Abdestillieren ein leicht gelbliches Öl zurück. Nach dreitägigem Stehen bei Raumtemperatur beginnt dieses bei zufälliger Berührung mit einem Spatel plötzlich zu kristallisieren. Die ausfallenden weißen

Nadeln sind identisch mit den oben beschriebenen Kristallen der ersten Fraktion. Sie bestehen ebenfalls aus dem Ammoniumsalz der Diäthylthiophosphorsäure. Die Kristalle werden auf eine kleine Nutsche gebracht, zuerst mit Benzol vom anhaftenden Triäthylester befreit und anschließend mit trockenem Äther gewaschen. Die getrockneten Nadeln sind miteinander verfilzt. Sie schmelzen bei 152°.

Die Ausbeute an reinem Ammonium-diäthylthiophosphat beträgt 2 g = 21 % der Theorie.

Analyse

197,0 mg ergaben 2302,0 mg Ammonium-molybdophosphat: 16,76 % P
54,8 mg verbrauchten 2,97 ml 0,1 n HCl: 7,61 % N
117,2 mg ergaben 148,5 mg $BaSO_4$: 17,40 % S
5,005 mg ergaben 4,775 mg CO_2: 26,06 % C
5,005 mg ergaben 3,300 mg H_2O: 7,39 % H

$SP(OC_2H_5)_2ONH_4$ Formelgewicht 187,19

Berechnet:	Gefunden:
16,55 % P	16,76 % P
7,48 % N	7,61 % N
17,12 % S	17,40 % S
25,66 % C	26,06 % C
7,54 % H	7,39 % H

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von P : N : S : C : H = 1 : 1 : 1 : 4,01 : 13,46 anstatt von 1 : 1 : 1 : 4 : 14

VII. Die Umsetzung von Arylestern der Monothiophosphorsäure mit flüssigem Ammoniak

1. Triphenylthiophosphat

5 g Triphenylthiophosphat $SP(OC_6H_5)_3$ werden mit flüssigem Ammoniak 8 Wochen lang im Bombenrohr umgesetzt. Dabei wird mit der Maschine geschüttelt.

Der Bombeninhalt ist nach der Umsetzung leicht gelblich. Feste Bestandteile sind nicht zu erkennen. Die Bombe wird geöffnet und der Ammoniak mit Hilfe der Apparatur der Abbildung 10 abdestilliert. Der erhaltene Rückstand ist kristallin und von einer geringen Menge eines dunklen viskosen Öles durchsetzt. Er riecht stark nach Phenol.

Das als Endprodukt der Ammonolyse entstandene Phosphorthiotriamid wird auf folgende Weise aus dem Reaktionsgemisch gewonnen: Zuerst wird zur Abtrennung des Phenols der gesamte Rückstand dreimal mit je 20 ml absolutem Benzol geschüttelt und immer unter Ausschluß von Feuchtigkeit abgesaugt. Dabei löst sich auch das nicht umgesetzte Triphenylthiophosphat auf. Der so erhaltene, nun fast weiße Rückstand wird im Vakuum vom Benzol befreit und dann mit 15 ml Eiswasser geschüttelt. Dabei geht das Phosphorthiotriamid in Lösung und kann durch Eindampfen des Filtrats im Ölpumpenvakuum bei 50° Badtemperatur erhalten werden. Das rohe Triamid wird zur Reinigung von beigemischten Diamidophenylthiophosphat $SP(NH_2)_2OC_6H_5$ aus absolutem Methanol umkristallisiert. Erhalten wurden 0,3 g Phosphorthiotriamid.

Analyse

70,7 mg ergaben 1352 mg Ammonium-molybdophosphat: 27,43 % P
67,1 mg verbrauchten 18,43 ml 0,1 n HCl: 37,60 % N
54,9 mg ergaben 113,1 mg $BaSO_4$: 28,29 % S

$SP(NH_2)_3$ Formelgewicht 111,12

Berechnet:	Gefunden:
27,89 % P	27,43 % P
37,84 % N	37,60 % N
28,86 % S	28,29 % S

P : N : S = 1 : 3,03 : 0,99

VIII. Die Umsetzung von Arylestern von Amidothiophosphorsäuren mit flüssigem Ammoniak

1. Monoamidodiphenylthiophosphat

Wie bei der analogen Verbindung der Monophosphorsäure werden 5 g Monoamidodiphenylthiophosphat $SP(NH_2)(OC_6H_5)_2$ im Bombenrohr 4 Wochen lang unter Schütteln umgesetzt. Nach dieser Zeit ist die Lösung schwach gelblich gefärbt. Ein Bodenkörper ist nicht vorhanden.

Nach der Umsetzung wird der Ammoniak aus dem Bombenrohr abdestilliert. Der erhaltene Rückstand ist hellbraun gefärbt und riecht deutlich nach Phenol. Die Abtrennung des entstandenen Phosphorthiotriamids erfolgt wie bereits beschrieben: nach Lösen des Phenols in Benzol wird der Rückstand mit einigen ml Eiswasser ausgelaugt. Dabei geht das Triamid in Lösung und wird nach Eindampfen im Ölpumpenvakuum bei 50° Badtemperatur in recht reiner Form erhalten. Vom noch beigemengten Diamidoester wird es durch Umkristallisieren aus Methanol befreit. Bei geringen Mengen Triamid empfiehlt es sich allerdings, den Diamidoester mit absolutem Äthanol abzutrennen und erst dann mit Eiswasser zu digerieren. Ausbeute 250 mg.

Analyse

80,6 mg ergaben 1536 mg Ammonium-molybdophosphat: 27,34 % P
34,5 mg verbrauchten 9,14 ml 0,1 n HCl: 37,11 % N
91,2 mg ergaben 186,4 mg $BaSO_4$: 28,08 % S

$SP(NH_2)_3$ Formelgewicht 111,12

Berechnet:	Gefunden:
27,89 % P	27,34 % P
37,84 % N	37,11 % N
28,86 % S	28,08 % S

P : N : S = 1 : 3 : 0,99

2. Diamidophenylthiophosphat

5 g Diamidophenylthiophosphat $SP(NH_2)_2OC_6H_5$ werden mit flüssigem Ammoniak im Bombenrohr 4 Wochen bei Raumtemperatur geschüttelt. Der Ester löst sich ziemlich leicht im Ammoniak, die letzten Reste beim Umschütteln des verschmolzenen Rohres. Die Lösung ist farblos.

Nach der Umsetzung hat der Ammoniak eine leicht gelbliche Farbe. Am Boden des Rohres hat sich ein geringer Niederschlag abgesetzt. Der Ammoniak wird langsam abdestilliert, wobei ein bräunlicher Rückstand erhalten wird. Dieser enthält Phenol, das mit trockenem Benzol herausgelöst werden kann. Der unlösliche Rest wird mit wenig Eiswasser geschüttelt, wobei hauptsächlich das Phosphorthiotriamid in Lösung geht. Nach dem Absaugen wird das Wasser im Ölpumpenvakuum entfernt und der getrocknete Rückstand aus absolutem Methanol umkristallisiert. Papierchromatogramm und Röntgendiagramm bestätigen Phosphorthiotriamid. Ausbeute 280 mg.

Analyse

79,9 mg ergaben 1548 mg Ammonium-molybdophosphat: 27,79 % P
40,8 mg verbrauchten 10,84 ml 0,1 n HCl: 37,23 % N
93,7 mg ergaben 191,8 mg $BaSO_4$: 28,12 % S

$SP(NH_2)_3$	Formelgewicht 111,12
Berechnet:	Gefunden:
27,89 % P	27,79 % P
37,84 % N	37,23 % N
28,86 % S	28,12 % S

P : N : S = 1 : 2,96 : 0,98

IX. Die Umsetzung von Alkyl- und Arylestern der Diphosphorsäure mit flüssigem Ammoniak

1. Tetraäthyldiphosphat

Zu 5 g frisch destillierten Diphosphorsäuretetraäthylester werden 35 g Ammoniak in ein Bombenrohr unter Ausschluß von Feuchtigkeit einkondensiert. Dabei scheint die Reaktion schon in Gang zu kommen, was an einer einsetzenden Trübung an der Berührungsstelle von Ester und Ammoniak erkannt werden kann. Unter dauerndem Schütteln bleibt der Ansatz eine Woche bei Raumtemperatur der Reaktion überlassen.

Nach dieser Zeit ist das Reaktionsgemisch farblos und enthält keine festen Bestandteile. Beim Abkühlen und Öffnen des Rohres fallen jedoch weiße Kristalle aus, die sich beim Erwärmen auf die Siedetemperatur des Ammoniaks wieder zu lösen beginnen.

Das Bombenrohr wird an die Apparatur der Abbildung 10 angeschlossen und der Ammoniak langsam abdestilliert. Im Rückstand können deutlich dünne weiße Kristallblättchen und ein viskoses Öl unterschieden werden. Nach längerem Stehen beginnt das Öl in langen farblosen Nadeln zu erstarren.

Unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit wird das Kristallgemisch mit absolutem Chloroform behandelt. In diesem sind nur die farblosen Nadeln des Diäthylphosphorsäureamids $OP(OC_2H_5)_2NH_2$ löslich, während die weißen Blättchen des Ammoniumdiäthylphosphats $OP(OC_2H_5)_2ONH_4$ ungelöst bleiben. Aus dem Filtrat kann das Amid durch Abdestillieren des Chloroforms wieder erhalten werden. Die an der Luft sofort zerfließenden

Kristalle schmelzen bei 54° im verschmolzenen Röhrchen.

Die Ausbeute an reinen Verbindungen waren 2,4 g Diäthylphosphorsäureamid (91 % d. Theorie) und 2,3 g Ammoniumdiäthylphosphat (78 % d. Theorie).

Analyse

156,4 mg ergaben 2138,2 mg Ammonium-molybdophosphat: 19,61 % P
377,4 mg verbrauchten 24,85 ml 0,1 n HCl: 9,22 % N

$OP(OC_2H_5)_2NH_2$ Formelgewicht 153,11

Berechnet:	Gefunden:
20,23 % P	19,61 % P
9,10 % N	9,22 % N

P : N = 1 : 1,06

Analyse

178,2 mg ergaben 2165,5 mg Ammonium-molybdophosphat: 17,4 % P
266,0 mg verbrauchten 15,20 ml 0,1 n HCl: 8,005 % N

$OP(OC_2H_5)_2ONH_4$ Formelgewicht 171,13

Berechnet:	Gefunden:
18,10 % P	17,40 % P
8,18 % N	8,00 % N

P : N = 1 : 1,01

2. Tetraphenyldiphosphat

In einem Einschlußrohr werden 5 g Tetraphenyldiphosphat mit etwa 30 g flüssigem Ammoniak eingeschmolzen. Beim Abkühlen erstarrt der Ester. Unter Schütteln wird der Rohrinhalt bei Raumtemperatur 8 Wochen lang umgesetzt.

Beim Öffnen des Rohres haben sich am Boden Kristalle abgesetzt.

Von ihnen wird der überstehende Ammoniak abgetrennt. Die Kristalle werden getrocknet und bestehen zum größten Teil aus Phosphoryltriamid. Daneben ist noch Ammonium-diphenylphosphat beigemischt. Zur Trennung wird das Gemisch mit Diäthylamin behandelt und abfiltriert. Der in Diäthylamin unlösliche Teil besteht aus Phosphoryltriamid. Er wird abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Umkristallisation erfolgt aus absolutem Methanol. Ausbeute 380 mg = 38,7 % der Theorie.

Analyse

63,25 mg ergaben 1430,3 mg Ammonium-molybdophosphat: 32,44 % P
31,71 mg verbrauchten 9,93 ml 0,1 n HCl: 43,86 % N

$OP(NH_2)_3$ Formelgewicht 95,04

Berechnet:	Gefunden:
32,60 % P	32,44 % P
44,21 % N	43,86 % N

P : N = 1 : 2,99

Der vom Bodenkörper abgetrennte Ammoniak wird gesondert verdampft. Dabei bleibt eine leicht gelbliche Flüssigkeit zurück, die nach mehrtägigem Stehen weiße Kristalle auszuscheiden beginnt. Diese werden abgesaugt, zuerst mit einem Gemisch aus trockenem Benzol und Hexan und zuletzt mit absolutem Chloroform gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste schmelzen die Kristalle bei 130° und bestehen aus dem Ammoniumsalz der Diphenylphosphorsäure. Ausbeute 1,7 g = 61,4 % d. Theorie.

Analyse

124,9 mg ergaben 991,7 mg Ammonium-molybdophosphat: 11,39 % P
97,40 mg verbrauchten 3,65 ml 0,1 n HCl: 5,25 % N
4,935 mg ergaben 9,730 mg CO_2: 53,81 % C
4,935 mg ergaben 2,220 mg H_2O: 5,04 % H

$OP(OC_6H_5)_2ONH_4$ Formelgewicht 267,112

Berechnet:	Gefunden:
11,60 % P	11,39 % P
5,24 % N	5,25 % N
53,95 % C	53,81 % C
5,28 % H	5,04 % H

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von P : N : C : H = 1 : 1,02 : 12,18 : 13,3 anstatt von 1 : 1 : 12 : 14

X. Die Umsetzung von Phosphornitrido-phosphoryl-pentaphenolat mit flüssigem Ammoniak

In einem Bombenrohr wird 1 g Phosphornitrido-phosphoryl-pentaphenolat $P_2NO(OC_6H_5)_5$ mit flüssigem Ammoniak eingeschmolzen und acht Wochen bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach der Umsetzung ist der Rohrinhalt bräunlich gefärbt, enthält aber keine festen Bestandteile. Nach Abdestillieren des Ammoniaks bleibt eine rotbraune, stark nach Phenol riechende Flüssigkeit zurück, die auch nach längerem Stehen und Kühlen nicht kristallisiert. In Benzol, Äthanol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff tritt vollständige Auflösung ein, während in Wasser und Petroläther ein öliger Rückstand ungelöst bleibt. Im rohen Umsetzungsprodukt ist das Atomverhältnis P : N = 1 : 1,83. Der wässrige Auszug enthält Phosphationen. Mit Silberionen entsteht ein weißer Niederschlag, der beim Erhitzen gelb wird. Dagegen geben Bariumionen keine Fällung.

Der gesamte Rückstand der Umsetzung wird nun zur Abtrennung des Phenols mit absolutem Petroläther geschüttelt und zentrifugiert, bis sich der unlösliche Anteil als Öl am Boden angesammelt hat. Diese Prozedur wird fünf mal wiederholt, wobei der Petroläther jedesmal erneuert wird. Das am Schluß erhaltene Öl wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und scheidet über Nacht weiße Kristalle aus. Diese werden abgetrennt, auf Ton abgepresst und mit trockenem Chloroform gewaschen. Der Schmelzpunkt liegt nach zweimaligem Umkristallisieren aus

Äthanol bei 147°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Amid der Diphenylphosphorsäure ergibt 148°. Aus dem Waschchloroform kann nochmals eine geringe Menge der Verbindung erhalten werden. Ausbeute 230 mg.

Analyse

42,7 mg ergaben 363,2 mg Ammonium-molybdophosphat: 12,22 % P
60,1 mg verbrauchten 2,36 ml 0,1 n HCl: 5,50 % N

$OP(OC_6H_5)_2NH_2$ Formelgewicht 249,2

Berechnet:	Gefunden:
12,43 % P	12,22 % P
5,62 % N	5,50 % N

P : N = 1 : 0,99

XI. Die Umsetzung des Triäthylesters der Triäthyl-trimetaphosphimsäure mit flüssigem Ammoniak

Im Einschlußrohr werden 2 g des aus Petroläther umkristallisierten Esters 3 Wochen lang bei Raumtemperatur mit flüssigem Ammoniak unter Schütteln umgesetzt. Nach dieser Zeit hat sich der Ester bis auf einige Flocken klar gelöst. Von diesem geringen Rückstand wird durch eine Glasfritte abfiltriert und der Ammoniak verdampft. (Vergleiche Seite 64). Das zurückbleibende hochviskose Öl ist leicht gelblich und sehr gut löslich in Wasser und Äthanol, gut in Chloroform; unlöslich ist es in Äther und Hexan. Eine Kristallisation tritt auch nach mehrwöchigem Stehen nicht ein.

Das Reaktionsprodukt wird in absolutem Chloroform gelöst, wobei ein sehr geringer weißer Rückstand ungelöst bleibt. Die abfiltrierte Chloroformlösung scheidet beim Eindampfen und Abkühlen keine Kristalle aus. Daher wird das Lösungsmittel vollständig entfernt. Das erhaltene gelbliche und hygroskopische Öl ist so zäh, daß es fast wie eine feste Substanz gehandhabt werden kann. Ausbeute 1,2 g.

Analyse

90,6 mg ergaben 1318,8 mg Ammonium-molybdophosphat: 20,88 % P
56,2 mg verbrauchten 5,135 ml 0,1 n HCl: 12,80 % N
4,912 mg ergaben 4,950 mg CO_2: 27,50 % C
4,912 mg ergaben 3,170 mg H_2O: 7,22 % H

$P_3N_3O_3(OC_2H_5)_2(C_2H_5)_3ONH_4$ Formelgewicht 394,30

Berechnet:	Gefunden:
23,57 % P	20,88 % P
14,21 % N	12,80 % N
30,46 % C	27,50 % C
7,41 % H	7,22 % H

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von P : N : C : H = 3 : 4,05 : 10,1 : 31,8 anstatt von 3 : 4 : 10 : 29

XII. Die Umsetzung von Triäthylphosphit mit flüssigem Ammoniak

3 g frisch destilliertes Triäthylphosphit werden im Einschlußrohr mit flüssigem Ammoniak 8 Wochen bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Abdestillation des Ammoniaks wird neben viel unverändertem Ester eine geringe Menge eines hellgelben Öles erhalten, das sich am Boden des Bombenrohres absetzt. Nach etwa 3 Wochen beginnt dieses Öl weiße glänzende Kristallblättchen auszuscheiden. Diese Kristalle sind sehr hygroskopisch und müssen in der glove-box unter trockenem Stickstoff auf eine Glasfritte gebracht und abfiltriert werden. Die noch vom Öl durchsetzte Kristallmasse wird anschließend zweimal mit trockenem Äther gewaschen.

Die trockenen Kristalle schmelzen im verschlossenem Röhrchen bei 117°. An der Luft beginnen sie sofort zu zerfließen, sodaß sie zur Analyse unter Stickstoff eingewogen werden müssen. Das Ammoniumsalz der diäthylphosphorigen Säure ist unlöslich in absolutem Äther, dagegen sehr leicht löslich in Wasser. Ammoniumionen lassen sich mit H_2PtCl_6 nachweisen.

Analyse

34,1 mg ergaben 456,6 mg Ammonium-molybdophosphat: 19,21 % P
50,1 mg verbrauchten 2,99 ml 0,1 n HCl: 8,37 % N

$P(OC_2H_5)_2ONH_4$ Formelgewicht 155,13

Berechnet:	Gefunden:
19,97 % P	19,21 % P
9,03 % N	8,37 % N

P : N = 1 : 1,03

D. Analysenmethoden

1. Phosphor

Phosphor wurde nach v. Lorenz[46] als Ammonium-molybdophosphat bestimmt. Phosphoryltriamid wurde dabei vorher durch Kochen mit Salpetersäure in Monophosphat übergeführt. Alle Derivate mit organischen Liganden wurden zuvor nach Wurzschmitt und Zimmermann[47] mit Natriumperoxid aufgeschlossen.

2. Stickstoff

Die Stickstoffbestimmung erfolgte in allen Fällen nach Kjeldahl.

3. Kohlenstoff und Wasserstoff

Die C-H Bestimmungen wurden von Dr. A. Schoeller, Kronach ausgeführt. Die Substanzen wurden mit Vanadiumpentoxid vermischt verbrannt.

4. Schwefel

Nach dem Aufschluß in der Wurzschmitt-Bombe wurde Schwefel als Bariumsulfat gefällt.

E. Zusammenfassung

1. In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten von Alkyl- und Arylestern von Phosphorsäuren gegenüber flüssigem Ammoniak untersucht.

2. Dabei ergeben sich grundsätzliche Unterschiede im Verhalten zwischen Alkyl- und Arylestern.

3. Alkylester der Monophosphorsäure spalten bei der Einwirkung von Ammoniak die Bindung P-O-C zwischen O und C auf. Sie wirken dadurch alkylierend auf den Ammoniak ein. Dabei wird nur eine Alkylgruppe übertragen, sodaß Ammoniumsalze von Dialkylphosphorsäuren als Endprodukte entstehen. Diese Salze erweisen sich als Verbindungen mit definierten Schmelzpunkten. Neu beschrieben werden die Verbindungen $OP(OC_3H_7)_2ONH_4$ und $OP(OC_4H_9)_2ONH_4$.

4. Die alicyclischen Ester der Monophosphorsäure schließen sich in ihrem Verhalten an die Alkylester an. Tricyclohexylphosphat überträgt eine Cyclohexylgruppe auf den Ammoniak, wobei das Ammoniumsalz der Dicyclohexylphosphorsäure entsteht. Dieses Salz wird neu beschrieben.

5. Arylester der Monophosphorsäure werden durch Ammoniak im Sinne einer Solvolyse gespalten, die durch stufenweise Substitution der Phenylgruppen unter Ausbildung von P-N Bindungen zum Phosphoryltriamid als Endprodukt führt. Die Spaltung der Gruppierung P-O-C geschieht dabei zwischen P und O.

6. Die Phenylester von Amidophosphorsäuren reagieren mit flüssigem Ammoniak analog unter Abspaltung der Phenylgruppen zu Phosphoryltriamid.

7. Auch die Hydrazidogruppen im Dihydrazidophenylphosphat sind gegen Ammoniak nicht stabil und werden stufenweise gegen Amidogruppen ausgetauscht. Als Endprodukt entsteht daher Phosphoryltriamid. Die gleiche Labilität zeigen auch Dimethylaminogruppen in Monophosphorsäureestern.

8. Die Alkylester der Monothiophosphorsäure reagieren mit flüssigem Ammoniak analog den entsprechenden Estern der Monophosphorsäure. Unter Substitution einer Alkylgruppe entstehen Ammoniumsalze von Dialkylthiophosphorsäuren, was auf eine alkylierende Spaltung hindeutet. Neu beschrieben werden die Verbindungen $SP(OCH_3)_2ONH_4$ und $SP(OC_2H_5)_2ONH_4$.

9. Die Arylester der Monothiophosphorsäure spalten bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak die Bindungen P-O-C im Sinne einer Solvolyse. Als Endprodukt entsteht dabei unter Ausbildung von P-N Bindungen Phosphorthiotriamid.

10. Analog reagieren die Phenylester von Amidothiophosphorsäuren mit flüssigem Ammoniak zum Phosphorthiotriamid.

11. Tetraalkylester der Diphosphorsäure werden durch Ammoniak an der Bindung P-O-P gespalten, die auch bei der Hydrolyse die schwächste Stelle des Moleküls bildet. Als Reaktionsprodukte entstehen aus dem Tetraäthyldiphosphat das Amid und das Ammoniumsalz der Diäthylphosphorsäure.

12. Tetraarylester der Diphosphorsäure spalten primär gleichfalls an der Bindung P-O-P. Während das dabei aus Tetraphenyldiphosphat entstehende Amid der Diphenylphosphorsäure erwartungsgemäß zum Phosphoryltriamid weiterreagiert, zeigt das mitentstehende Ammoniumsalz der Diphenylphosphorsäure die leichte Substitution der Phenylgruppen nicht mehr. Es ist wie die Ammoniumsalze von Dialkylphosphorsäuren gegen Ammoniak stabil, was eindeutig auf die Gruppierung $P\text{-}O^-$ zurückgeführt werden kann und nicht vom Charakter der Estergruppen abhängig ist.

13. Bei der Ammonolyse von Phosphornitrido-phosphorylpentaphenolat $(C_6H_5O)_3P{=}N\text{-}P(O)(OC_6H_5)_2$ wird die P=N-P Bindung aufgespalten. Als ein Reaktionsprodukt ist Monoamido-diphenylphosphat gefunden worde.

14. Der Triäthylester der Triäthyltrimetaphosphimsäure reagiert mit flüssigem Ammoniak nicht unter Spaltung des P-N Ringgerüstes. Unter Substitution einer Äthylgruppe entsteht das Ammoniumslaz einer Pentaäthyl-Trimetaphosphimsäure.

15. Triäthylphosphit spaltet mit Ammoniak eine Äthylgruppe ab, wobei das Ammoniumsalz der diäthylphosphorigen Säure entsteht.

16. Triphenylphosphit spaltet mit Ammoniak analog dem Triphenylphosphat Phenol ab. Das entstehende Phosphortriamid polymerisiert zu hochmolekularen Produkten.

17. Die Dünnschichtchromatographie eignet sich gut zur Auftrennung und Identifizierung der verschiedenen Phosphorverbindungen im besonderen von Estern und Amidoestern.

F. Literaturangaben

(1) a) R. Klement u. K. H. Becht, Z. anorg. allg. Chem. 254, 217 (1947)
b) R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. 260, 267 (1949)
c) R. Klement, G. Biberacher u. V. Hille, Z. anorg. allg. Chem. 289, 80 (1957)
d) R. Klement u. G. Biberacher, Z. anorg. allg. Chem. 283, 246 (1956)

(2) P. Pistchimuka, J. pr. Chem. (2) 84, 746 (1911)

(3) a) F. R. Atherton, H. T. Openshaw u. A. R. Todd, J. Chem. Soc. 1945, 660
b) B. C. Saunders, G. J. Stacey u. F. Wild, J. Chem. Soc. 1948, 699
c) R. Rätz u. E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem. 272, 333 (1953)

(4) R. H. Plimmer, Biochem. J. 7, 75 (1913)

(5) P. W. C. Barnard, C. A. Bunton u. Mitarb., Chem & Ind. 1955, 760

(6) M. C. Bailly, Bull.soc. chim. (5) 9, 314 (1942)

(7) A. Desjobert, Bull. soc. chim. (5) 14, 809 (1947)

(8) C. A. Bunton, D. R. Llewellyn, K. G. Oldham u. C. A. Vernon, J. Chem. Soc. 1958,3574

(9) J. Kumamoto u. F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc. 77, 2515 (1955)

(10) R. H. A. Plimmer u. W. J. N. Burch, J. Am. Chem. Soc. 1929, 289

(11) W. A. Drushel u. A. R. Felty, Chem Zentralblatt 1918, 1016

(12) D. Balarew, Z. anorg. allg. Chem. 101, 226 (1917)
D. Balarew, Z. anorg. allg. Chem. 99, 191 (1917)

(13) J. R. van Wazer, Phosphorous and its Compounds Vol. I New York 1958, S. 586

(14) a) E. Bamann u. M. Meisenheimer, Chem. Ber. 71, 1711 (1938)
b) E. Bamann u. Mitarb., Biochem. Z. 325, 413 (1951)
c) W. W. Butcher u. F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc. 77, 2420 (1955)
(15) A. D. F. Toy, J. Am. Chem. Soc. 66, 409 (1944)
(16) M. Janczak, Chem. Zentralblatt 1930, 2869
(17) W. Rueggeberg u. J. Chernack, J. Am. Chem. Soc. 70, 1803 (1948)
(18) C. R. Noller u. G. R. Dutton, J. Am. Chem. Soc. 55, 424 (1953)
(19) A. Morel u. M. Friedel, Compt. rend. 128, 507 (1899)
(20) J. Billman, A. Radike u. B. W. Mundy, J. Am. Chem. Soc. 64, 2978 (1942)
(21) O. Schmitz-Du Mont u. H. Reckhard, Z. anorg. allg. Chem. 294, 1958 (1957)
(22) G. Biberacher, Z. anorg. allg. Chem. 285, 86 (1956)
(23) F. A. Isherwood u. C. S. Hanes, Nature 164, 1107 (1949)
(24) E. Stahl, Chemiker-Zeitung, 82, 323 (1958)
Pharmazeutische Rundschau, 2, (1959)
Angew. Chem. 19, (1961)
(25) R. Rätz u. E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem. 272, 333 (1953)
(26) R. Rätz u. E. Thilo, Ann. 572, 177 (1951)
(27) K. O. Knollmüller, Diss. Univ. München 1959
(28) R. Klement i. Handbuch d. präp. anorg. Chemie, herausgeg. v. G. Brauer, Stuttgart 1960, Band I S. 522
(29) F. Klages " Lehrbuch d. org. Chemie"
Band I S. 197, Berlin 1952
Band II S. 271, Berlin 1954
(30) T. W. Mastin, G. Norman u. E. Weilmuenster, J. Am. Chem. Soc. 67, 1663 (1945)
(31) W. Emmet u. H. Jones, J. Chem. Soc. 99, 714 (1911)
(32) W. Autenrieth u. O. Hildebrand, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1094 (1898)
(33) P. Pistchimuka, Chem. Zentralblatt 1913, 1582
(34) R. Klement u. O. Koch, Chem. Ber. 87, 333 (1954)

(35) S. A. Hall u. M. Jacobson, Ind. Ing. Chem. 40, 694 (1948)
(36) A. D. F. Toy, J. Am. Chem. Soc. 70, 3882 (1948)
(37) H. Heppler, Diplomarbeit Univ. Heidelberg (1959)
(38) E. Rother, Dissertation Univ. München (1959)
(39) M. Becke-Goehring, Th. Mann u. H. D. Euler, Chem. Ber. 94, 193 (1961)
(40) R. Rätz u. M. Hess, Chem. Ber. 84, 889 (1951)
(41) T. Milobedzki, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 302 (1912)
(42) E. Thilo u. D. Heinz, Z. anorg. allg. Chem. 281, 303 (1955)
(43) E. Steger, Chem. Ber. 94, 266 (1961)
(44) Bo Holmstedt u. L. Larsson, Acta Chem. Scand. 5, 1179 (1951)
(45) H. E. Wade u. D. M. Morgan, Nature 171, 529 (1953)
(46) Handbuch d. analytischen Chemie, herausgegeben von W. Fresenius u. G. Jander, Teil III, Band 5
(47) B. Wurzschmitt u. H. Zimmermann, Fortschr. chem. Forsch. 1, 485 (1950)
(48) W. Steinkopf u. I. Schubart, Ann. 424, 19 (1921)

G. Anhang

Beiträge zur Ammonolyse des Langheld-Esters

Der Langheld-Ester ist nach Steinkopf und Schubart[48] durch längeres Kochen von Phosphorpentoxid und Äther zugänglich.

Zur Ammonolyse werden 24 g Langheld-Ester mit flüssigem Ammoniak im Bombenrohr bei Raumtemperatur 4 Wochen lang umgesetzt. Dabei wird mit der Maschine geschüttelt. Nach dieser Zeit ist die Umsetzung quantitativ und kein unveränderter Ester mehr nachweisbar. Im Einschlußrohr hat sich ein fester weißer Bodenkörper abgesetzt, während der überstehende Ammoniak leicht bräunlich gefärbt ist.

Destilliert man den Ammoniak aus dem Bombenrohr ab, so erhält man einen kristallinen Rückstand, der an der Luft klebrig wird und im Exsiccator aufbewahrt werden muß. Die Analyse des Umsetzungsgemisches ergibt ein Atomverhältnis von P : N = 1 : 1,96. (21,47 % P; 19,09 % N)

1. Amid der Diäthylphosphorsäure

Das trockene kristalline Ammonolysegemisch wird mit 100 ml absolutem Chloroform extrahiert, wobei etwa 15 Minuten lang am Rückfluß gekocht wird. Anschließend wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Die zurückbleibende Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit in langen farblosen Nadeln. Diese bestehen aus dem Amid der Diäthylphosphorsäure. Die Kristalle können aus Chloroform umkristallisiert werden und schmelzen bei 53°. An der Luft werden die Nadeln rasch feucht. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt Übereinstimmung mit der Vergleichssubstanz. Ausbeute 1,43 g.

Analyse

83,77 mg ergaben 1166,2 mg Ammonium-molybdophosphat: 19,97 % P
105,4 mg verbrauchten 6,79 ml 0,1 n HCl: 9,01 % N

$OP(OC_2H_5)_2NH_2$ Formelgewicht 153,11

Berechnet:	Gefunden:
20,23 % P	19,97 % P
9,10 % N	9,01 % N

P : N = 1 : 0,99

2. Ammoniumsalz der Monoäthyl-amidophosphorsäure

Der in Chloroform unlösliche Teil des Ammonolyseprodukts (26,93 g) wird mit 200 ml absolutem Äthanol 20 Minuten lang digeriert. Vom Rückstand (10,80 g) wird abfiltriert und die alkoholische Lösung mit Äther versetzt, bis eine deutliche Trübung auftritt. Nach dem Absaugen des bräunlichen Niederschlags (0,5 g) bleibt das Alkohol-Äther Gemisch verschlossen über Nacht stehen. Dabei scheiden sich weiße Kristalle ab, die an den Gefäßwänden haften. Sie werden mit einem Spatel abgekratzt und abfiltriert. Die im Vakuumexsiccator getrockneten Kristalle bestehen aus dem Ammoniumsalz der Monoäthyl-amidophosphorsäure. An der Luft nehmen sie Feuchtigkeit auf. Ausbeute 3,2 g.

Der Vergleich der Röntgendiagramme mit den in der Literatur[26] angegebenen Werten ergibt weitgehende Übereinstimmung.

Analyse

75,5 mg ergaben 1104,2 mg Ammonium-molybdophosphat: 20,98 % P
57,6 mg verbrauchten 7,67 ml 0,1 n HCl: 18,65 % N

$OP(OC_2H_5)(NH_2)(ONH_4)$ Formelgewicht 142,10

Berechnet:	Gefunden:
21,83 % P	20,98 % P
19,71 % N	18,65 % N

P : N = 1 : 1,96

L e b e n s l a u f

Am 3. November 1929 wurde ich, Alfred Wild, als Sohn des Küchenchefs Paul Wild und seiner Ehefrau Maria, geborene Füßl, in Teichhausen (Kreis Tepl) geboren.

Meine Kindheit verbrachte ich in Bad Pystian / Slovakei, wo ich 1935 in die slovakische Volksschule eintrat. Nebenbei erhielt ich deutschen Privatunterricht. 1938 übersiedelten meine Eltern nach Karlsbad (Sudetenland). Dort trat ich 1940 in die Oberschule ein. Nach der Aussiedlung nach Bayern im Jahre 1946 war ich kurze Zeit in der Landwirtschaft beschäftigt. 1947 trat ich in die Oberrealschule Memmingen ein, an der ich 1950 die Reifeprüfung ablegte. Anschließend arbeitete ich als Praktikant in der chemischen Industrie.

Mein chemisches Fachstudium begann ich im Sommersemester 1951 an der Phil.-Theol. Hochschule in Regensburg, wo ich am 18.7.1955 das Diplom-Chemiker Vorexamen ablegte. In den Semesterferien war ich als Werkstudent beschäftigt.

Seit dem Wintersemester 1956/57 bin ich an der Ludwig-Maximilians-Universität in München eingeschrieben. Veranlaßt durch die wirtschaftliche Zwangslage unterbrach ich das Studium in den Jahren 1957/58. Am 30. April 1959 legte ich die Diplom-Chemiker Hauptprüfung ab. Vom Mai 1959 bis April 1960 führte ich meine Diplomarbeit, vom Mai 1960 bis Juni 1962 meine Doktorarbeit, jeweils unter der Leitung von Herrn Professor Dr. R. Klement durch.